



**SKRIPSI - TK 141581**

**PRODUKSI ASAM LEVULINAT DARI BUAH  
TREMBESI MENGGUNAKAN METODE AIR  
SUBKRITIS**

**Andrian Rahmanda Syafril  
NRP. 2314105024**

**Yoga Prawira  
NRP. 2314105042**

**Dosen Pembimbing  
Siti Zullaikah, ST, MT, Ph.D.  
NIP.197807162008122002**

**JURUSAN TEKNIK KIMIA  
FAKULTAS TEKNOLOGI INDUSTRI  
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER  
SURABAYA 2016**



**FINAL PROJECT - TK 141581**

**LEVULINIC ACID PRODUCTION FROM TREMBESI  
FRUIT USING SUBCRITICAL WATER METHOD**

**Andrian Rahmanda Syafril  
NRP. 2314105024**

**Yoga Prawira  
NRP. 2314105042**

**Advisor  
Siti Zullaikah, ST, MT, Ph.D.  
NIP.197807162008122002**

**CHEMICAL ENGINEERING DEPARTMENT  
FACULTY OF INDUSTRIAL TECHNOLOGY  
SEPULUH NOPEMBER INSTITUT OF TECHNOLOGY  
SURABAYA 2016**

## LEMBAR PENGESAHAN

### PRODUKSI ASAM LEVULINAT DARI BUAH TREMBESI MENGGUNAKAN METODE AIR SUBKRITIS

Diajukan Untuk Memenuhi Salah Satu Syarat Memperoleh  
Gelar Sarjana Teknik Pada  
Program Studi S-1 Jurusan Teknik Kimia  
Institut Teknologi Sepuluh Nopember Surabaya

Oleh:

Andrian Rahmanda Syafril  
Yoga Prawira

(2314105024)  
(2314105042)

Disetujui oleh Tim Penguji Tugas Akhir:

1. Siti Zullaikah, S.T., M.T., Ph.D  
(Pembimbing)
2. Prof. Dr. Ir. H. M. Rachimoellah, Dipl. EST  
(Penguji I)
3. Dr. Ir. Sumarno, M.Eng  
(Penguji II)
4. Orchidea Rachmaniah, S.T., M.T  
(Penguji III)

  
.....  
  
.....  
  
.....  
  
.....



Surabaya, Juli 2016

## **PRODUKSI ASAM LEVULINAT DARI BUAH TREMBESI MENGUNAKAN METODE AIR SUBKRITIS**

**Nama/NRP** : Andrian RahmandaSyafiril / 2314 105 024  
Yoga Prawira / 2314 105 042  
**Jurusan** : Teknik Kimia  
**Pembimbing** : Siti Zullaikah, S. T., M. T., Ph.D

### **ABSTRAK**

*Asam levulinat merupakan produk intermediat yang bisa diturunkan lanjutan sebagai prekursor industri farmasi, bahan tambahan pada bahan bakar, produk pertanian, pelapisan material, pelarut, industri polimer, industri plastik dan lain-lain. Dengan melihat potensi tersebut perlu dikembangkan metode pemrosesan pembuatan asam levulinat, salah satunya dengan memanfaatkan teknologi air subkritis sebagai metode pemrosesan dengan memanfaatkan buah trembesi..*

*Tujuan dari penelitian ini adalah mempelajari pengaruh waktu reaksi pada kondisi air subkritis dengan temperatur 200 °C dan tekanan 40 Bar yang tetap terhadap konversi glukosa dan yield asam levulinat dari buah trembesi. Variabel yang digunakan adalah waktu reaksi 15, 30, 60, 120, 240 dan 480 menit dengan air subkritis pada tekanan 40 bar temperatur 200 °C dan rasio buah 5 gram dengan pelarut 40 ml. Hasil liquid dianalisa dengan spektrofotometer untuk kandungan glukosa dan analisa asam levulinat dengan LC-MS.*

*Semakin lama waktu reaksi semakin banyak glukosa yang terkonversi, konversi tertinggi didapat pada waktu reaksi 480 menit sebesar 98,74%. Yield produksi asam levulinat semakin lama waktu reaksi yield asam levulinat cenderung semakin tinggi, yield asam levulinat tertinggi didapat pada waktu reaksi 240 menit sebesar 6,249%.*

*Kata kunci : Buah Trembesi, Asam Levulinat, Air Subkritis, Yield*

## LEVULINIC ACID PRODUCTION FROM TREMBESI FRUIT USING SUBCRITICAL WATER METHOD

**Name/NRP : Andrian Rahmanda Syafril / 2314 105 024**  
**Yoga Prawira / 2314 105 042**  
**Department : Chemical Engineering**  
**Advisors : Siti Zullaikah, S. T., M. T., Ph.D**

### ABSTRACT

*Levulinic acid is an intermediate product which can be lowered further as a precursor to the pharmaceutical industry, additives in fuels, agricultural products, coating materials, solvents, industrial polymers, plastics industry and others. By looking at the potential need to be developed processing methods levulinic acid production, one of them by using subcritical water technology as a method of processing by utilizing a trembesi fruit.*

*The purpose of this research is studying the effect of reaction time on the condition of subcritical water with a temperature of 200°C and a pressure of 40 bar fixed to the conversion of glucose and yield of levulinic acid from trembesi fruit. The variables used were reaction time 15, 30, 60, 120, 240 and 480 minutes with subcritical water at a pressure of 40 bar and a temperature of 200 °C ratio of 5 grams of fruit with 40 ml of solvent. The results were analyzed by a spectrophotometer to liquid glucose content and analysis levulinic acid by LC-MS.*

*The longer reaction time, more glucose is converted, the highest conversion obtained in a reaction time of 480 minutes amounted to 98,74%. Yield acid production levulinic the longer reaction time levulinic acid yield tends to be higher, the highest yield levulinic acid obtained in a reaction time of 240 minutes at 6,249%.*

**Keywords : Trembesi Fruit, Levulinic Acid, Subcritical Water, Yield**

## DAFTAR ISI

Halaman Judul	
Lembar Pengesahan	
Abstrak .....	i
Abstract .....	ii
Kata Pengantar .....	iii
Daftar Isi .....	iv
Daftar Gambar .....	vi
Daftar Tabel .....	vii

### **BAB I PENDAHULUAN**

I.1 Latar Belakang .....	1
I.2 Perumusan Masalah.....	6
I.3 Tujuan Penelitian.....	6
I.4 Manfaat Penelitian.....	7

### **BAB II TINJAUAN PUSTAKA**

II.1 Trembesi .....	9
II.2 Glukosa .....	12
II.3 Asam Levulinat .....	13
II.4 Macam-macam metode produksi asam levulinat.....	15
II.4.1 Proses biofine .....	15
II.4.2 Proses berbasis katalis homogen dan heterogen .....	16
II.4.3 Ekstraksi pelarut .....	19
II.5 Cairan superkritis .....	21
II.6 Air Subkritis .....	22
II.7 Karbondioksida .....	25

### **BAB III METODOLOGI PENELITIAN**

III.1 Variabel Penelitian .....	27
III.1.1 Variabel Tetap .....	27
III.1.2 Variabel Bebas.....	27
III.1.3 Variabel Respon .....	27
III.2 Bahan dan Alat Penelitian .....	27
III.2.1 Bahan Penelitian.....	27
III.2.2 Alat Penelitian .....	27

III.3 Prosedur Metode Penelitian .....	28
III.3.1 Prosedur pemisahan buah trembesi .....	28
III.3.2 Prosedur pembuatan asam levulinat .....	28
III.3.3 Prosedur analisa glukosa .....	29
III.3.3.1 Membuat reagen .....	29
III.3.3.2 Analisa spektrofotometer.....	29
III.3.4 Analisa Asam Levulinat secara LC-MS .....	29
III.3.4.1 Prosedur Analisa.....	29
III.4 Gambar alat .....	30
III.5 Diagram alir penelitian .....	31
III.5.1 Pretreatmen buah trembesi ( <i>Albizia saman</i> ).....	31
III.5.2 Diagram alir pembuatan asam levulinat .....	32
<b>BAB IV HASIL PENELITIAN DAN PEMBAHASAN</b>	
IV.1 Hasil Penelitian.....	36
IV.2 Pengaruh Waktu Reaksi Terhadap Kandungan Glukosa Sisa, Konversi Glukosa dan pH pada Produk.....	37
IV.2.1 Pengaruh Waktu Reaksi terhadap Kandungan Glukosa produk .....	39
IV.2.2 Pengaruh Waktu Reaksi Terhadap Konversi Glukosa .....	40
IV.2.3 Pengaruh Waktu Reaksi Terhadap pH Produk .....	43
IV.3 Pengaruh Waktu Reaksi Terhadap Yield Asam Levulinat .....	43
<b>BAB V KESIMPULAN DAN SARAN</b>	
V.1 Kesimpulan .....	45
V.2 Saran.....	45
DAFTAR PUSTAKA.....	viii
APPENDIKS	

## DAFTAR GAMBAR

<b>Gambar II.1</b> (a) Pohon trembesi, dan (b) Buah trembesi .....	9
<b>Gambar II.2</b> Reduksi furfural menjadi asamlevulinat .....	16
<b>Gambar II.3.</b> Mekanisme reaksi dekomposisi glukosa menjadi asam levulinat menggunakan katalis asam $H_2SO_4$ . Glukosa (1), HMF (2), Asam Levulinat (3), asam format (4). .....	17
<b>Gambar II.4</b> Mekanisme reaksi konversi selulosa menjadi asam levulinat menggunakan katalis logam $CrCl_3$ .....	19
<b>Gambar II.4</b> Proses biofine.....	21
<b>Gambar II.5</b> Titik kritis air dan fasenya dalam suhu dan tekanan yang berbeda .....	23
<b>Gambar II.6</b> Diagram Fase $CO_2$ .....	25
<b>Gambar III.1</b> Kurva Kalibrasi Asam Levulinat dengan LC-MS.....	31
<b>Gambar III.2</b> Hasil Fragmentasi Asam Levulinat .....	31
<b>Gambar III.3</b> Skema Reaktor Air Subkritis.....	33
<b>Gambar IV.1</b> Kurva Standar Larutan Glukosa .....	36
<b>Gambar IV.2</b> Pengaruh Waktu Reaksi terhadap Glukosa Pada Produk .....	37
<b>Gambar IV.3</b> Hubungan Waktu Reaksi terhadap Konversi Glukosa .....	39
<b>Gambar IV.4</b> Pengaruh Waktu Reaksi Terhadap pH Produk .....	40
<b>Gambar IV.5</b> A.) Kromatogram LC-MS waktu reaksi 15 menit B.)Kromatogram LC-MS waktu reaksi 30 menit C.)Kromatogram LC-MS waktu reaksi 60 menit D.)Kromatogram LC-MS waktu reaksi 120 menit E.)Kromatogram LC-MS waktu reaksi 240 menit F.)Kromatogram LC-MS waktu reaksi 480 menit .....	43
<b>Gambar IV.5</b> Yield Asam Levulinat Pada Berbagai Waktu Reaksi.....	43



## DAFTAR TABEL

<b>Tabel II.1</b> Komposisi kimia buah trembesi .....	11
<b>Tabel II.2</b> Suhu dan tekanan kritis dari beberap azat .....	22
<b>Tabel II.3</b> Beberapa karakteristik air superkritis dan air subkritis .....	24
<b>Tabel III.1</b> Hasil pengukuran area pada larutan standar .....	30

# BAB I

## PENDAHULUAN

### I.1 Latar Belakang

Melihat potensi sebagai negara berkembang dengan pertumbuhan ekonomi yang cukup bagus, Indonesia menjadi pasar yang potensial untuk industri. Banyak hal yang perlu dipertimbangkan untuk membangun dan mengembangkan industri. Seperti yang diketahui kebutuhan bahan baku, bahan pembantu dan energi suatu industri menjadi hal yang sangat penting untuk kelanjutan investasi dan keberlangsungan suatu industri. Dalam hal ini, pemenuhan dan kestabilan pasokan bahan baku, bahan pembantu dan energi dalam negeri harus tetap dijaga dan penting untuk keberlangsungan industri agar tidak tergantung dengan impor atau setidaknya meminimalkan impor. Seperti diketahui ketergantungan akan impor akan berpengaruh pada berbagai aspek.

Salah satu bahan kimia dasar atau *chemical platform* dalam pemrosesan produk adalah asam levulinat ( $C_5H_8O_3$ ). Asam levulinat atau dengan nama lain asam oxopentanoat adalah bahan yang bisa diproduksi dari bahan-bahan *renewable* seperti pati-patian, limbah karbohidrat, biomassa lignoselulosa dan turunan dari karbohidrat yang umumnya tersedia luas di alam. Dari bahan-bahan yang tersedia di alam, bahan tersebut harus diproses terlebih dahulu untuk membentuk gula sederhana yang kemudian baru bisa dilanjutkan dengan dehidrasi untuk memproduksi asam levulinat, karena pada umumnya bahan di alam berupa polisakarida dan disakarida. Asam levulinat sendiri memiliki banyak fungsi, bisa digunakan sebagai prekursor industri farmasi, bahan tambahan pada bahan bakar, produk pertanian, pelapisan material, pelarut, industri polimer, industri plastik dan lain-lain. Dengan luasnya bahan-bahan alam yang memiliki potensi dan melihat potensi pasar yang cukup besar tersebut, perlu dilakukan penelitian untuk produksi asam levulinat. Salah satunya adalah buah trembesi. Dalam penelitian yang dilakukan S. V. Hosamani

dkk (2004) buah trembesi memiliki kegunaan yaitu sebagai nutrisi pakan ternak, karena kandungan bahan organik yang dimiliki dari buah trembesi ternyata cukup besar, selain itu penelitian tersebut menunjukkan buah trembesi memiliki kandungan selulosa (9,77%), hemiselulosa (10,53%) dan sejumlah gula (10%) yang bisa dimanfaatkan sebagai bahan baku untuk produksi asam levulinat. Asam levulinat dapat disintesis dari beberapa bahan baku yang berbeda misalnya, monosakarida, prekursor (zat atau bahan pemula atau bahan kimia tertentu yang dapat digunakan sebagai bahan baku atau penolong untuk keperluan proses produksi industri) seperti 5-hydroxymethylfurfural (HMF) dan furfural, polisakarida dan sumber daya terbarukan seperti limbah kaya pati dan biomassa lignoselulosa (Amruta Monore dkk, 2015).

Berbagai metode untuk memproduksi asam levulinat dari bahan baku yang berbeda telah dilaporkan dalam beberapa penelitian. Proses biofine adalah salah satu teknologi yang paling terkenal untuk memproduksi asam levulinat dari limbah lignoselulosa. Langkah Ini terdiri dari dua asam dikatalisis dimana pada langkah pertama gula heksosa dikonversi ke hidroksimetil, kedua diikuti oleh transfer HMF di reaktor dimana proses selanjutnya dihidrolisis berlebih ke asam levulinat (Joseph J Bozell, dkk, 2000). Namun kelemahan dari proses ini adalah kurang efisien dalam pemisahan dan *recovery* asam levulinat dari larutan, selain itu ditemukannya senyawa humins yaitu senyawa organik yang tidak larut dalam air pada semua pH dan juga kebutuhan energi proses untuk proses biofine sangat tinggi.

Penggunaan metode konvensional berbasis katalis homogen dan heterogen juga telah diperkenalkan untuk mengkonversi limbah dan biomassa lignoselulosa, gula dan pati ke asam levulinat. Dalam prosesnya menggunakan katalis asam karena aktivitas katalitik yang tinggi. Katalis asam homogen yang umum digunakan adalah HCl, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, dll karena biayanya rendah, ketersediaannya yang mudah dan hasil HMF

tinggi yang kemudian dapat meningkatkan produksi asam levulinat (Laura Kupiainen, dkk, 2010). Efektivitas asam ini tergantung pada konsentrasi asam yang digunakan, kekuatan konstanta disosiasi dan bahan baku yang digunakan. Metode ini juga menyebabkan produksi yang tidak diinginkan oleh produk, sehingga, mempengaruhi hasil asam levulinat. Katalis heterogen melibatkan penggunaan katalis asam padat dan katalis logam. Namun, studi tentang katalis heterogen masih terbatas dibandingkan dengan katalis homogen. Hal ini mungkin disebabkan oleh adsorpsi yang kuat dari asam levulinic pada permukaan katalis yang menurunkan hasil asam levulinat yang secara eksplisit hasil reaksi yang terjadi pada permukaan katalis padat serta dalam pori-pori katalis. Yang umum digunakan katalis padat sampai saat ini meliputi  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  /  $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-Sm}_2\text{O}_3$  (Hongzhang Chen, dkk, 2010), Amberlite IR-120, LZY-zeolit, Nafion SAC-13, grafena oksida (Michikazu Hara, 2010). Hasil produksi asam levulinat dengan asam-katalis padat melalui pembentukan HMF menggunakan selulosa, glukosa, fruktosa atau sukrosa sebagai bahan baku (Nazlina Ya'aini, dkk, 2013). Katalis logam unggul sebagai katalis asam dalam hal aktivitas katalitik. Hal ini dikuatkan oleh penelitian oleh Li dkk pada tahun 2009 dimana kromium klorida ditemukan lebih efektif untuk konversi glukosa menjadi HMF yang selanjutnya dikonversi ke asam levulinat (Changzhi Li, dkk, 2009). Penggunaan katalis logam yaitu  $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ , lanthanum chloride.

HMF mudah rehidrasi dalam media air yang membuatnya dapat mengangkat HMF secara bersamaan dari campuran reaksi. Ini menunjukkan alternatif kebutuhan metode produksi untuk penggunaannya dalam ekstraksi pelarut. Sistem pelarut 2 fase dimana fase organik bercampur dengan fase cair dan memiliki koefisien partisi secara signifikan lebih tinggi untuk HMF sehubungan dengan air yang digunakan (Ana I. Torres, dkk, 2010). Dalam proses ini, selulosa diubah ke asam levulinat melalui HMF sementara hemiselulosa dikonversi ke asam

levulinat melalui furfural dengan pelarut (David Martin Alonso, dkk, 2010). Furfural dikonversi menjadi furfural alkohol yang selanjutnya menghasilkan asam levulinat melalui derivatif hidroksi. Meskipun demikian, penggunaan pelarut tersebut tergolong mahal karena kebutuhan volume pelarut yang besar dan biaya yang dikeluarkan dalam recovery cukup besar. Dengan demikian, perlu dicatat bahwa pelarut dengan koefisien partisi yang tinggi antara fase harus digunakan yang akan mengurangi volume pelarut yang dibutuhkan, dengan demikian, mengurangi penggunaan energi untuk pemulihan HMF (Juben N. Chheda, 2007).

Penggunaan kondisi superkritis juga diperkenalkan untuk memproduksi asam levulinat. Pembagian lain dari pelarut adalah cairan superkritis yang memiliki dua sifat yaitu asam dan sifat dasarnya, dengan demikian, dapat memfasilitasi reaksi yang selektif dan pengambilan dari asam levulinat secara efisien. Penggunaan air superkritis, aseton dan karbon dioksida untuk produksi HMF dan furfural masing-masing, telah dilaporkan sampai saat ini (M. Bickher, 2003). Namun, hasil yang diperoleh dengan menggunakan cairan superkritis dan aseton jauh lebih rendah, sedangkan yield yang diperoleh dengan menggunakan karbon dioksida superkritis relatif lebih tinggi daripada metode konvensional. Hal ini secara eksplisit menginformasikan sifat dari cairan superkritis yang memungkinkan memisahkan produk dari campuran reaksi dengan membatasi pembentukan produk samping. Namun demikian, tekanan operasi yang relatif lebih tinggi meningkatkan biaya peralatan dan pada gilirannya, ada biaya investasi modal dan biaya operasi. Oleh karena itu, mengoptimalkan kondisi operasi, pemilihan ekstraksi HMF secara selektif yang kemudian diubah ke asam levulinat perlu adanya informasi.

Air subkritis didefinisikan sebagai air panas pada temperature antara  $100-374^{\circ}\text{C}$  di bawah tekanan tinggi untuk

menjaga air dalam keadaan liquid (ju dkk, 2012 ; Hata dkk, 2008). Air sub kritis dapat diaplikasikan secara luas untuk proses ekstraksi, hidrolisis, dan *wet oxidation* komponen organik. Produk air ionic (  $H^+$  dan  $OH^-$  ) dalam kondisi sub kritis meningkat dengan meningkatnya temperature dimana dalam kondisi ini air sub kritis dapat menjadi katalis untuk banyak reaksi kimia seperti reaksi hidrolisis dan degradasi tanpa penambahan katalis (Hata, 2008). Penelitian terkait tentang produksi asam levulinat pernah dilakukan oleh Saken Dadenov dari limbah biomassa (2015). Konsep proses tersebut adalah mengkonversi limbah selulosa menggunakan katalis  $H_2SO_4$  dengan variasi temperature, suhu, konsentrasi katalis, dan waktu reaksi yang berbeda beda untuk menghasilkan beberapa asam organik seperti asam format, asam laktat, HMF, asam levulinat, dll. Dimana secara umum metode-metode yang telah disebutkan ini dilakukan pada kondisi asam dengan bantuan katalis.

Pada penelitian ini metode yang dipakai adalah masuk kedalam kategori proses hydrothermal dalam pengolahan limbah biomassa pada kondisi bertekanan dimana di dalamnya bisa menggunakan fluida superkritis atau air subkritis tetapi tanpa menggunakan katalis asam. Proses hidrotermal cair adalah jenis proses termokimia dengan menggunakan tekanan tinggi dan suhu relatif menengah untuk megkonversi *wet biomass*. Secara hemat metode tersebut menggunakan air subkritis sebagai reaksi dan produk akhir yang utama berupa fase padat dan cair atau cair saja. Selama proses hidrolisis atau degradasi makromolekul diarahkan untuk mendapatkan molekul yang lebih kecil. Bagian oksigen yang cukup besar dalam biomassa akan dihilangkan oleh dehidrasi atau dekarboksilasi (Toor dkk, 2011)

Oleh karena itu, diperlukan suatu penelitian untuk mengetahui pemrosesan dalam kondisi subkritis tanpa bantuan katalis dalam pembuatan asam levulinat dari bahan baku buah trembesi pada tekanan dan temperatur tetap dengan waktu reaksi yang berbeda untuk menghasilkan yield yang tertinggi sebagai

*chemical platform* berbagai macam industri. Untuk mengatasi kondisi asam pada reaksi, berdasarkan hasil penelitian Yulia Tri Rakhmadika (2014), penggunaan gas penekan CO<sub>2</sub> pada metode air subkritis mampu menghidrolisis bahan dedak padi dengan total gula lebih tinggi dibandingkan dengan gas N<sub>2</sub>. Hal tersebut disebabkan karena gas CO<sub>2</sub> dapat mengasamkan media yang bisa memfasilitasi reaksi hidrolisis.

## **I.2 Perumusan Masalah**

Berdasarkan masalah *chemical platform* dan energi terjadi dan perlunya pengembangan suatu bahan utama maupun pembantu untuk pembuatan energi alternatif, maka penyusun mengangkat beberapa permasalahan dalam penelitian ini, yaitu sebagai berikut :

1. Bagaimana pengaruh waktu reaksi pada kondisi air subkritis dengan temperatur 200 °C dan tekanan 40 Bar yang tetap terhadap konversi glukosa dari buah trembesi?
2. Bagaimana pengaruh waktu reaksi pada kondisi air subkritis dengan temperatur 200 °C dan tekanan 40 Bar yang tetap terhadap yield asam levulinat dari buah trembesi?

## **I.3 Tujuan Penelitian**

Adapun tujuan dari penelitian ini meliputi :

1. Mempelajari pengaruh waktu reaksi pada kondisi air subkritis dengan temperatur 200 °C dan tekanan 40 Bar yang tetap terhadap konversi glukosa dari buah trembesi.
2. Mempelajari pengaruh waktu reaksi pada kondisi air subkritis dengan temperatur 200 °C dan tekanan 40 Bar yang tetap terhadap yield asam levulinat dari buah trembesi.

## **I.4 Manfaat Penelitian**

Manfaat yang diharapkan dari penelitian ini meliputi:

1. Hasil penelitian ini diharapkan memberikan informasi tentang produksi asam levulinat dari buah trembesi menggunakan air

subkritis.

2. Sebagai bahan referensi dan informasi bagi penulis selanjutnya yang tertarik untuk mengkaji dan meneliti untuk mencari kondisi optimum pada pembuatan asam levulinat menggunakan air subkritis



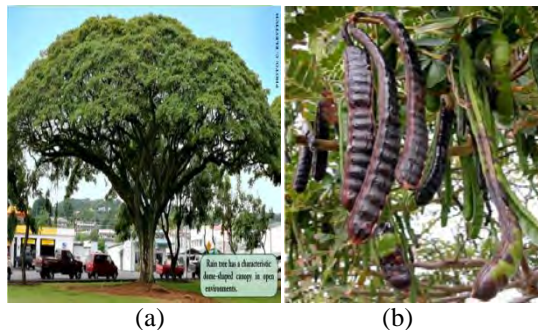
*Halaman ini sengaja dikosongkan*

## BAB II TINJAUAN PUSTAKA

### II.1 Trembesi

Trembesi atau pohon ki hujan, merupakan tanaman pelindung yang mempunyai banyak manfaat. Dalam taksonomi tumbuhan, Staples dan Elevitch (2006) mengklasifikasikan trembesi sebagai berikut.

Kingdom : Plantae (Tumbuhan)  
Subkingdom : Tracheobionta (Tumbuhan berpembuluh)  
Super Divisi : Spermatophyta (Tumbuhan menghasilkan biji)  
Divisi : Magnoliophyta (Tumbuhan berbunga)  
Kelas : Magnoliopsida (Berkeping dua/dikotil)  
Sub Kelas : Rosidae  
Ordo : Fabales  
Famili : Fabaceae (alt. Mimosaceae)  
Genus : Samanea  
Spesies : *Samanea saman* (Jacq.) Merr.



**Gambar II.1** (a) Pohon trembesi, dan (b) Buah trembesi

Tanaman trembesi dikenal dengan beberapa nama dalam bahasa Inggris seperti, *Rain Tree*, *Monkey Pod*, *East Indian Walnut*, *Saman Tree*, dan *False Powder Puff*. Di Negara sub tropis tanaman trembesi dikenal dengan nama *Bhagaya Mara*

(Kanada), *Algarrobo* (Kuba), *Campano* (Kolombia), *Regenbaum* (Jerman), *Chorona* (Portugis), sedangkan di beberapa Negara Asia pohon ini disebut *Pukul Lima* (Malaysia), *Jamjuree* (Thailand), *Cay Mura* (Vietnam), *Vilaiti Siris* (India). Tanaman ini merupakan jenis tanaman yang berasal dari Amerika tengah dan Amerika selatan sebelah utara (Staples dan Elevitch, 2006). Tanaman trembesi mudah dikenali dari kanopinya yang indah dan luas, sehingga tanaman ini sering digunakan sebagai tanaman hias dan peneduh sekaligus mampu sebagai penyerap polutan dan karbon (Nuroniah dan Kosasih, 2010). Tanaman trembesi dapat mencapai ketinggian rata-rata 20-25 m. Bentuk batangnya tidak beraturan, dengan daun majemuk yang panjangnya sekitar 7-15 cm, sedangkan pada pohon trembesi yang sudah tua berwarna kecoklatan, permukaan kulit kasar, dan terkelupas. Bunga tanaman ini berwarna putih dengan bercak merah muda pada bagian bulu atasnya, panjang bunga mencapai 10 cm dari pangkal bunga hingga ujung bulu bunga.

Bunga-bunga tanaman trembesi tumbuh antara Januari dan Mei, dengan variasinya tergantung dari geografi tempat di mana ia tumbuh. Puncaknya berbunga terjadi pada bulan April dan Mei. Bunga-bunganya berwarna merah muda diatur dalam umbels. Bunganya berkelompok dengan kecerahan dan berwarna-warni yang terletak di ujung cabang kecil. Buah trembesi berwarna coklat kehitaman ketika buah sudah masak, dengan biji tertanam dalam daging buah (Dahlan, 2010). Buahnya yang matang berwarna coklat kehitaman, lonjong, memiliki panjang 10-20 cm (4-8 in), lebarnya 15-19 mm (0,6-0,8 in), tebalnya 6 mm (0,25 in), dikelilingi oleh 5 sampai 10 biji, lurus atau sedikit melengkung, terlihat pecah tetapi sebenarnya akan retak secara teratur, daging buah kecoklatan yang lengket serta manis dan dapat dimakan. Pematangan buahnya dapat tumbuh antara Februari sampai Mei. Bijinya tebal, lonjong, elips dan panjang 8-11,5 mm dan lebar mm 5-7,5 agak pipih disisi dan berwarna coklat. Setiap polong memiliki 15-20 biji. Berat rata-rata untuk

buah trembesi adalah 11,23 g, sedangkan bijinya memiliki 22,74% berat dari berat keseluruhan.

Komposisi kimia buah trembesi disajikan dalam tabel 2.1. Buah tersebut mengandung crude protein yang tinggi (15,31%), ekstrak nitrogen bebas (69,93%), total gula (10,0%), serat rendah (10,07%), serat bubuk netral (42,86 %), serat bubuk asam (32,33%), silika (0,20%), lignin (4,50%) dan tannin (2,95%). Dalam buahnya juga mengandung hemiselulosa (10,53%) lebih tinggi dari selulosa (9,77%). Kandungan kalsium 0,84, fosfor 0,77%, besi 140 dan tembaga 9,8 mg / kg buah. Komposisi kimia dari buahnya menunjukkan bahwa hal tersebut adalah setara dengan setiap produk samping biji-bijian sereal seperti minyak dedak padi. Komposisi kimia yang mirip dalam buah - buahan trembesi juga telah dipublikasikan oleh Thomas dkk.(1976), Thole dkk.(1992) dan Hosamani dkk. (2000).

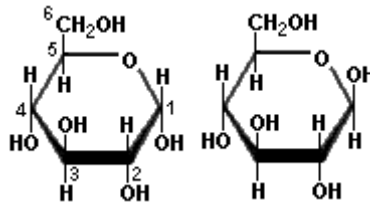
**Tabel II.1 Komposisi kimia buah trembesi**

Chemical constituents	Composition (%DM) Basis
Dry matter	85.50
Organic matter	96.81
Crude protein	15.31
Ether extract	1.50
Crude fibre	10.07
Nitrogen free extract	69.93
Total ash	3.19
Neutral detergent fibre	42.86
Acid detergent fibre	32.33
Cellulose	9.77
Hemicellulose	10.53
Lignin	4.50
Total sugar	10.00
Reducing sugar	5.40
Calcium	0.84
Phosphorous	0.77
Magnesium	0.05
Iron (mg/kg)	140
Zinc (mg/kg)	128
Copper (mg/kg)	9.80
Silica	0.20
Tannin	2.95

(Sumber: *Evaluation of Chemical, Nutritive and Feeding Value of Rain Tree Pods*. Hosamani dkk. 2000)

## II.2 Glukosa

Glukosa ( $C_6H_{12}O_6$ ) adalah gula sederhana (monosakarida). Glukosa adalah salah satu produk utama fotosintesis dan merupakan komponen struktural pada tanaman. Glukosa merupakan gula C-6 yang memiliki beberapa bentuk, tetapi umumnya digambarkan sebagai cincin karbon seperti gambar di bawah ini:



- a. Proyeksi Haworth struktur glukosa ( $\alpha$ -D glukosa)      b. Bentuk rantai D-glukosa  
[\(http://www.scientificpsychic.com/fitness/carbohydrates/\)](http://www.scientificpsychic.com/fitness/carbohydrates/)

Gula reduksi adalah semua gula yang memiliki kemampuan untuk mereduksi dikarenakan adanya gugus aldehyd atau keton bebas. Aldehyd dapat teroksidasi langsung melalui reaksi redoks. Namun, gugus keton tidak dapat teroksidasi secara langsung, gugus keton, tetapi harus diubah menjadi aldehyd dengan perpindahan tautomerik yang memindahkan gugus karbonil ke bagian akhir rantai. Monosakarida yang termasuk gula reduksi antara lain glukosa, fruktosa, gliseraldehyd, dan galaktosa. Untuk disakarida, contohnya adalah laktosa dan maltosa. Sedangkan yang termasuk gula non-reduksi adalah sukrosa.

Metode penentuan komposisi gula reduksi dalam sampel yang mengandung karbohidrat yang digunakan adalah menggunakan pereaksi asam dinitro salisilat / 3,5-dinitrosalicylic acid. Metode ini adalah metode kimiawi. DNS merupakan

senyawa aromatis yang akan bereaksi dengan gula reduksi maupun komponen pereduksi lainnya untuk membentuk 3-amino-5-nitrosalicylic acid, suatu senyawa yang mampu menyerap dengan kuat radiasi gelombang elektromagnetik pada 540 nm. Semakin banyak komponen pereduksi yang terdapat dalam sampel, maka akan semakin banyak pula molekul 3-amino-5-nitrosalicylic acid yang terbentuk dan mengakibatkan serapan semakin tinggi.

Reaksi dengan DNS yang terjadi merupakan reaksi redoks pada gugus aldehyd gula dan teroksidasi menjadi gugus karboksil. Sementara itu DNS sebagai oksidator akan tereduksi membentuk 3-amino dan 5-nitrosalicylic acid. Reaksi ini berjalan dalam suasana basa. Bila terdapat gula reduksi pada sampel, maka larutan DNS yang awalnya berwarna kuning akan bereaksi dengan gula reduksi sehingga menimbulkan warna jingga kemerahan.

Dalam pembuatan reagen DNS, kita perlu menambahkan NaOH ke dalam larutan yang bertujuan untuk memberikan suasana basa. Karena nantinya reaksi dari reagen DNS ini bekerja pada suasana basa. Selain menambahkan NaOH, juga ditambahkan kalium natrium tartrat 40% (Rochelle Salt). Fungsi dari penambahan ini adalah untuk menstabilkan warna yang terbentuk pada saat reaksi terjadi yaitu merah bata/kecoklatan. Di samping itu, kadang juga diperlukan pemanasan untuk membantu mempercepat jalannya reaksi

### **II.3 Asam Levulinat**

Asam levulinat atau asam 4-oksopentanoat atau asam  $\gamma$ -ketovalerat dengan rumus  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$  merupakan suatu senyawa yang dapat dengan mudah diubah menjadi berbagai macam senyawa kimia yang bernilai ekonomi tinggi seperti asam difenolat sebagai bahan dalam pembuatan plastik, metiltetrahidrofuran sebagai senyawa campuran dalam bensin, dan Damino asam levulinat sebagai herbisida (Girisuta, 2007).

Hal ini disebabkan asam levulinat memiliki dua gugus fungsi yakni keton dan asam karboksilat. Penggunaan asam levulinat dapat mengurangi konsumsi sumber daya alam fosil dalam memproduksi senyawa kimia. Asam levulinat dapat diperoleh dengan cara mencampurkan karbohidrat dengan asam dan pemanasan pada suhu tinggi ( $>100^{\circ}\text{C}$ ). Proses tersebut akan menyebabkan karbohidrat terhidrolisis menjadi gula, kemudian gula terkonversi menjadi senyawa antara hidroksi metil furfural (HMF) yang selanjutnya menghasilkan asam levulinat dan produk sampingan asam format.

Asam levulinat adalah senyawa kristal dengan produk komersialnya dapat berwarna kuning sampai warna coklat dengan bau seperti karamel (<http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.11091.html>). Asam levulinat memiliki titik didih  $245\text{--}246^{\circ}\text{C}$ , titik leburnya  $331^{\circ}\text{C}$  dan densitasnya sekitar  $1,1335\text{ g/cm}^3$ . Asam levulinat memiliki indeks bias 1,4396 dan sangat larut dalam air, etanol, eter, asam, kloroform, dll. Asam levulinat memiliki  $\text{pK}_a$  4,59 dalam air pada  $25^{\circ}\text{C}$  (<http://www.hbcpnetbase.com>). Asam levulinat memiliki sekelompok keton karbonil ( $\text{C}=\text{O}$ ) dan gugus karboksil asam ( $\text{COOH}$ ) yang memiliki kemampuan untuk bereaksi dengan kelompok fungsional yang berbeda untuk membentuk berbagai turunannya, sehingga, membuat asam levulinat menjadi platform bahan kimia yang ideal (Joseph J Bozell, dkk, 2000).

Asam levulinat dapat disintesis dari beberapa bahan baku yang berbeda misalnya, monosakarida, prekursor (zat atau bahan dasar atau bahan kimia tertentu yang dapat digunakan sebagai bahan baku atau penolong untuk keperluan proses produksi industri) seperti 5-hydroxymethylfurfural (HMF) dan furfural, polisakarida dan sumber daya terbarukan seperti limbah kaya pati dan biomassa lignoselulosa.

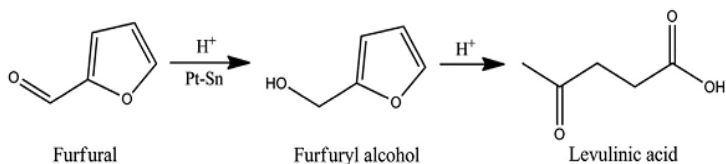
## **II.4 Macam-macam metode proses poduksi asam levulinat**

Produksi asam levulinat telah dilakukan sejak 1840-an seperti dilansir GJ Mulder. Secara komersial, sintesis asam levulinat pertama terjadi di Amerika Serikat oleh AE Staley pada tahun 1940 menggunakan autoclave (Qi Fang, dkk, 2002). Secara tradisional, asam levulinat diproduksi oleh konversi karbohidrat atau gula heksosa menggunakan asam mineral seperti HCl atau  $H_2SO_4$  (Muhammad Chalid, 1971). Selanjutnya limbah dan biomassa lignoselulosa komersial pertama yang dikonversi menjadi asam levulinat dioperasikan di Caserta, Italia, yang dikembangkan dengan proses biofine terbaru (Steve Ritter, 2006). Sejak itu, berbagai teknologi telah dilaporkan untuk produksi asam levulinat dari LCB. Namun, setiap teknologi memiliki pro dan kontra. Pemilihan teknologi produksi tertentu akan diatur oleh hasil yang diperoleh, dilihat dari kemudahan dalam recovery dan meminimalkan generasi air limbah. Teknologi saat ini tersedia untuk produksi asam levulinat dan keuntungan dan keterbatasan teknologi tersebut akan dijelaskan di bagian ini.

### **II.4.1 Proses biofine**

Proses Biofine adalah salah satu teknologi yang paling terkenal untuk memproduksi asam levulinat lignoselulosa. Langkah Ini terdiri dari dua asam dikatalisis dimana pada langkah pertama gula heksosa dikonversi ke hidroksimetil furfural menggunakan katalis asam mineral (1-4%) pada suhu (200-230°C) dan tekanan sekitar 20-25 bar selama beberapa detik kedua diikuti oleh transfer HMF ke reaktor dimana proses selanjutnya dihidrolisis berlebih ke asam levulinat pada 190-220°C dengan tekanan 10-15 bar untuk 15-30 menit (Gambar. 2.2) ideal (Joseph J Bozell, dkk, 2000)





**Gambar II.2** Reduksi furfural menjadi asamlevulinat

Asam format juga diproduksi secara bersamaan dalam proses, sementara asam levulinat yang dihasilkan sekitar 70-80 mol%, tertinggi yang dilaporkan dalam literatur oleh proses kimia lainnya. Proses Biofine adalah satu-satunya proses yang digunakan untuk produksi asam levulinat secara semi-komersial. Namun, kelemahan utama dari proses ini terletak pada inefisiensi dalam pemisahan dan pemulihan asam levulinic dari larutan encer. Selain itu, humins (senyawa organik yang tidak larut dalam air pada semua pH) ditemukan dalam proses penyumbatan sistem perpipaan dan reaktor. Meskipun residu yang diperoleh dapat digunakan untuk panas dan pembangkit listrik, tapi ini melibatkan detoksifikasi/netralisasi dan langkah pembersihan ekstensif sebelum pembakaran. Selanjutnya, pemulihan katalis asam mineral adalah hal yang rumit dan mahal. Kebutuhan energi proses dan kebutuhan air untuk proses biofine sangat tinggi dibandingkan dengan proses lainnya.

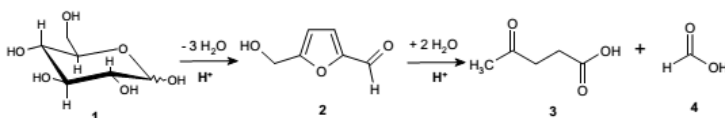
## II.4.2 Proses berbasis katalis asam homogen dan heterogen

### II.4.2.1 Proses berbasis katalis asam homogen

Metode konvensional untuk konversi kimia LCB, gula, selulosa dan pati ke asam levulinat dalam prosesnya menggunakan katalis asam karena aktivitas katalitik yang tinggi, dengan demikian sebagian besar pekerjaan penelitian yang dilakukan di bidang produksi asam levulinat menggunakan katalis asam. Katalis asam mineral yang umum digunakan termasuk HCl, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, dll karena biayanya yang rendah,

ketersediaannya yang mudah dan hasil HMF tinggi yang kemudian dapat meningkatkan produksi asam levulinat (Laura Kupiainen, dkk, 2010). Efektivitas asam ini tergantung pada konsentrasi asam yang digunakan, kekuatan konstanta disosiasi utama mereka dan bahan baku yang digunakan.

Metode ini juga menyebabkan produksi yang tidak diinginkan oleh produk, sehingga, mempengaruhi hasil asam levulinat. Derajat variabilitas hasil asam levulinat dipengaruhi oleh desain reaktor, kondisi operasi variabel dan metode pretreatment yang digunakan. Faktor-faktor ini memainkan peran penting dalam meniru hasil yang diperoleh dari skala laboratorium ke skala industri. Ini secara eksplisit dapat menjelaskan keberhasilan dari keterbatasan proses komersialisasi produksi asam levulinat dari LCB. Hal ini membutuhkan optimasi parameter yang berbeda seperti konsentrasi asam, kondisi operasi, konsentrasi pelarut dan waktu reaksi mengingat bahwa keparahan kondisi konsentrasi dan operasi asam akan menyebabkan reaksi samping yang tidak diinginkan. Selain itu, ini pengoptimalan kondisi akan bervariasi tergantung pada bahan baku dan variabilitas komposisi yang signifikan akan mempengaruhi suhu reaksi dan waktu.



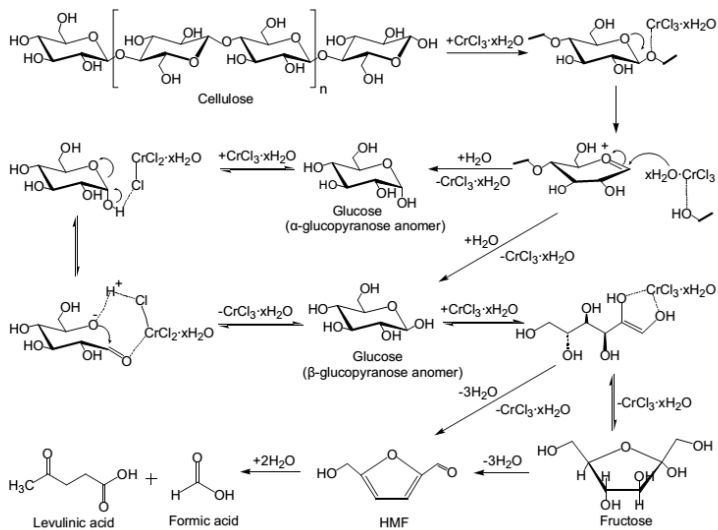
**Gambar II.3.** Mekanisme reaksi dekomposisi glukosa menjadi asam levulinat menggunakan katalis asam  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Glukosa (1), HMF (2), Asam Levulinat (3), asam format (4).Girisuta dkk, 2006.

#### II.4.2.2 Proses berbasis katalis asam heterogen

Katalis heterogen melibatkan penggunaan katalis asam padat dan katalis logam. Kedua katalis ini terdengar menjadi alternatif yang menarik hanya untuk produksi asam levulinat jika

katalis mudah kembali dan didaur ulang. Katalis ini sangat selektif dan tidak memiliki masalah korosi. Namun, studi tentang katalis heterogen masih terbatas dibandingkan dengan katalis homogen. Hal ini mungkin disebabkan oleh adsorpsi yang kuat dari asam levulinat pada permukaan katalis yang menurunkan hasil asam levulinat yang secara eksplisit hasil reaksi yang terjadi pada permukaan katalis padat serta dalam pori-pori katalis. Yang umum digunakan katalis padat sampai saat ini meliputi  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  /  $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-Sm}_2\text{O}_3$  (Hongzhang Chen, dkk, 2010), Amberlite IR-120, LZY-zeolit, Nafion SAC-13, grafena oksida (Michikazu Hara, 2010). Hasil produksi asam levulinat dengan asam-katalis padat melalui pembentukan HMF menggunakan selulosa, glukosa, fruktosa atau sukrosa sebagai feed (Nazlina Ya'aini, dkk, 2013).

Katalis logam unggul katalis asam dalam hal aktivitas katalitik. Hal ini dikuatkan oleh penelitian oleh Li dkk pada tahun 2009 dimana kromium klorida ditemukan lebih efektif untuk konversi glukosa menjadi HMF yang selanjutnya dikonversi ke asam levulinat (Changzhi Li, dkk, 2009). Penggunaan katalis logam yaitu  $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ , lanthanum chloride, dll dipelajari dengan baik dan dilaporkan dalam literatur (Lincai Peng, dkk, 2010). Klorida logam transisi lebih unggul alkali klorida logam bumi yang ditunjukkan dengan asam levulinat hasilnya 67% mol dalam kasus  $\text{CrCl}_3$ . Namun, hasil dari asam levulinat relatif kurang jika dibandingkan dengan hasil yang diperoleh dengan menggunakan katalis asam sejak hasil HMF lebih dari asam levulinat. Namun demikian, toksisitas logam berat membatasi aplikasinya untuk produksi asam levulinat.



**Gambar II.4** Mekanisme reaksi konversi selulosa menjadi asam levulinat menggunakan katalis logam  $\text{CrCl}_3$

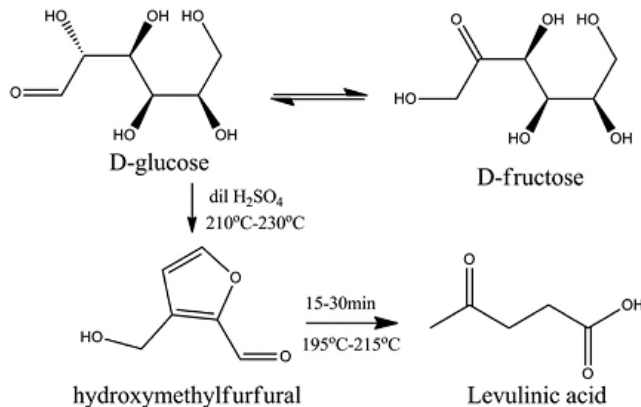
### II.4.3 Ekstraksi pelarut

HMF mudah rehidrasi dalam media air yang membuatnya penting untuk mengangkat HMF secara bersamaan dari campuran reaksi. Ini membawa kebutuhan untuk penggunaan ekstraksi pelarut. Sistem pelarut 2 fase dimana fase organik bercampur dengan fase cair dan memiliki koefisien partisi secara signifikan lebih tinggi untuk HMF sehubungan dengan air yang digunakan (Ana I. Torres, dkk, 2010). Gamma valerolactone (GVL) adalah sumber daya cair terbarukan dan berkelanjutan untuk energi dan digunakan untuk konversi dari LCB ke asam levulinat. Penggunaan pelarut seperti GVL untuk produksi asam levulinat menghilangkan kebutuhan untuk metode pretreatment karena mengkonversi selulosa dan hemiselulosa ke asam levulinat dalam reaktor secara bersamaan. Oleh karena itu, tidak memerlukan pemisahan heksosa dan gula pentosa. Dalam proses ini, selulosa

diubah ke asam levulinat melalui HMF sementara hemiselulosa dikonversi ke asam levulinat melalui furfural dengan GVL (David Martin Alonso, dkk, 2010). Furfural dikonversi menjadi furfural alkohol yang selanjutnya menghasilkan asam levulinat melalui derivatif hidroksi ketika dididihkan dalam etil keton metil dengan adanya HCl (gambar 2.3), hasil reaksi ini menghasilkan 90-93% asam levulinic (Timokhin Boris V, 1999).

Sebuah sistem 2 fase untuk produksi asam levulinat telah dilaporkan oleh Wettstein dkk pada tahun 2012 yang terdiri dari  $\gamma$ -Valerolactone dan larutan HCl (0,1-1,25 M) dengan beberapa zat terlarut seperti gula atau garam. Reaksi dilakukan pada 154°C dan menjadi menguntungkan karena mayoritas asam levulinat diekstraksi dengan pelarut GVL dan hasil yang tercapai 70%. Pelarut ekstraksi lain yang digunakan untuk tujuan ini secara individual atau dalam kombinasi antara lain diklorometana, butanol sekunder, metil isobutil keton, dll. (Tan Z, 2014). Meskipun demikian, penggunaan pelarut tersebut tergolong mahal karena kebutuhan volume pelarut yang besar dan biaya yang dikeluarkan dalam recovery cukup besar.

Dengan demikian, perlu dicatat bahwa pelarut dengan koefisien partisi yang tinggi antara fase harus digunakan yang akan mengurangi volume pelarut yang dibutuhkan, dengan demikian, mengurangi penggunaan energi untuk pemulihan HMF (Juben N. Chheda, 2007). Hal ini menyebabkan pencarian pelarut baru atau penggunaan pelarut yang menjanjikan peningkatan hasil produk dan yang dapat digunakan pada skala yang lebih besar dengan beban ekonomi yang rendah.



**Gambar II.5** Proses biofine

## II.5 Cairan superkritis

Pembagian lain dari pelarut adalah cairan superkritis yang memiliki dua sifat yaitu asam dan property dasar, dengan demikian, dapat memfasilitasi reaksi selektif dan pengambilan secara efisien dari asam levulinat. Penggunaan air superkritis, aseton dan karbon dioksida untuk produksi HMF dan furfural masing-masing, telah dilaporkan sampai saat ini (M. Bickher, 2003). Namun, hasil yang diperoleh dengan menggunakan cairan superkritis dan aseton jauh lebih rendah sedangkan yield yang diperoleh dengan menggunakan karbon dioksida superkritis relatif lebih tinggi daripada metode konvensional. Hal ini secara eksplisit karena sifat dari cairan superkritis yang memungkinkan memisahkan produk dari campuran reaksi dengan membatasi pembentukan produk samping. Namun demikian, tekanan operasi yang relatif lebih tinggi meningkatkan biaya peralatan dan pada gilirannya, ada biaya investasi modal dan biaya operasi. Oleh karena itu, mengoptimalkan kondisi operasi, pemilihan ekstraksi HMF secara selektif yang kemudian diubah ke asam levulinat.

## II.6 Air subkritis

Titik di mana substansi memiliki fase yang berbeda disebut sebagai titik kritis, dan itu terjadi di bawah kondisi tertentu seperti suhu, tekanan atau keduanya. Karena sifat fisik dan kimia setiap substansi memiliki titik kritis yang berbeda. Ketika substansi mencapai sifat titik kritis dari fase cair dan gas berkumpul maka akan membuat satufase fluida superkritis homogen. Tekanan kritis adalah sama dengan tekanan uap pada suhu kritis. Juga, ada volume molar kritis yang volume molarnya setara satu mol zat pada titik kritis. Keadaan zat di bawah titik kritis yang disebut sebagai "cairan subkritis", sedangkan di atas titik kritis ini disebut sebagai "fluida superkritis" (Cengel, Y.A., Boles, M.A. 2002). Beberapa suhu dan tekanan kritis zat 'yang tercantum dalam Tabel 2.2.

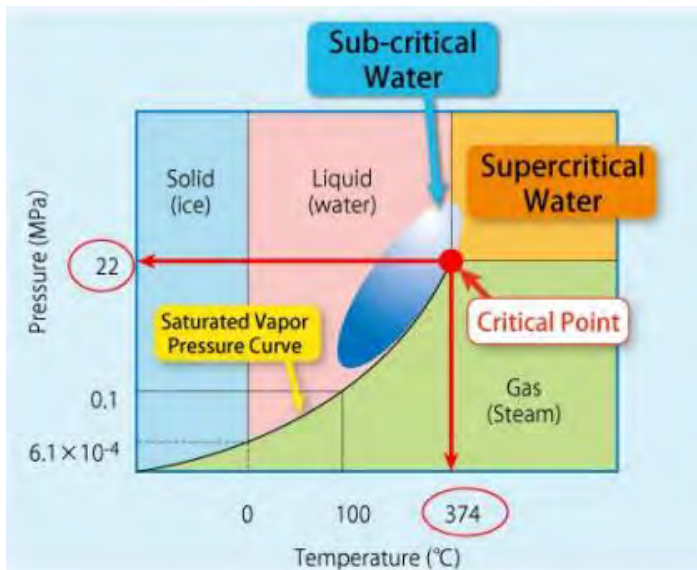
**Tabel II.2 Suhu dan tekanan kritis dari beberapa zat**

Substance	Critical temperature (°C)	Critical pressure (atm)
NH <sub>3</sub>	132	111.5
O <sub>2</sub>	-119	49.7
CO <sub>2</sub>	31.2	73.0
H	-239.95	12.8
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	241	62.18
CH <sub>4</sub>	-82.3	45.79
H <sub>2</sub> O	374	217.7

(Sumber: Cengel, Y. A., Boles, M.A. 2002).

Seperti diketahui, air dapat dalam bentuk fase padat, cair dan gas. Ini berarti bahwa sifat fisika kimia air seperti dielektrik konstan, kepadatan, tegangan permukaan, entalpi, dll dapat berubah tergantung pada suhu atau tekanan. Sebagai tambahan air juga memiliki kapasitas panas spesifik yang tinggi. Fenomena ini membuat air berguna dalam beberapa aplikasi. Seperti yang

disebutkan sebelumnya, titik kritis air 374°C dan 22,1 MPa dan di bawah titik air ini memiliki keadaan cair subkritis sementara di atas titik ini disebut sebagai kondisi fluida superkritis (Hendry 2012). Daerah utama kondisi dari air bersamaan dengan suhu dan tekanan yang ditunjukkan pada Gambar II.4



**Gambar II.6** Titik kritis air dan fasenya dalam suhu dan tekanan yang berbeda

Subkritis dan superkritis air secara luas digunakan dalam berbagai aplikasi dari ekstraksi fluida superkritis, pengolahan hidrotermal pada degradasi limbah berbahaya. Keunikan dari cairan superkritis terutama timbul dari sifat gas dan cair mereka. Sifat difusivitas tinggi dan viskositas rendah seperti gas, sedangkan kepadatan tinggi yang tidak normal untuk senyawa gas adalah seperti cairan.



Perubahan substansial dalam sifat air terjadi di sekitar titik kritis. Misalnya, di dekat titik kritis air mempunyai sifat kompresibilitas yang tinggi. Densitasnya hampir tidak ada perubahan dalam fase dari cair seperti gas ke padat ketika suhu naik dari 300 sampai 450C. Perubahan ini mencerminkan sifat-sifat lainnya seperti viskositas, polaritas, energi solvasi, tingkat ikatan hidrogen, kekuatan dielektrik, dll (Peterson et al. 2008).

Karakteristik air seperti ikatan hidrogen membuatnya menjadi pelarut non-organik yang cukup baik. Sebagian besar bahan organik sukar untuk membuat ikatan hidrogen dan itulah mengapa mereka tidak larut dalam air dengan mudah. Polaritas air juga memainkan peran awal. Kemampuan diferensial dalam molekul air, salah satu ujung memiliki muatan positif dan ujung lainnya memiliki muatan negatif, memiliki kemampuan untuk menarik molekul polar lainnya, kemudian membantu untuk melarutkan zat polar lainnya. Namun, sebagian dari molekul organik adalah nonpolar sehingga mereka tidak dapat larut dalam air. Ikatan hidrogen juga penting dalam kapasitas panas air. Jika suhu air meningkat, interaksi hydrogen yang meluas akan pecah dan dibutuhkan energi ekstra untuk dimasukkan ke dalam untuk memecah ikatan tersebut.

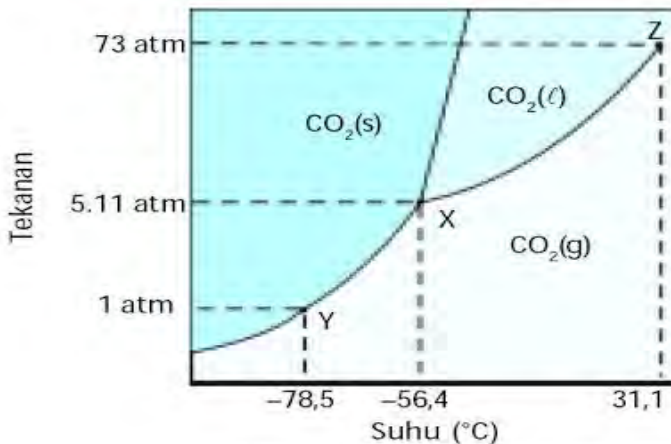
Sifat subkritis dan superkritis air ditunjukkan pada Tabel II.4. Dengan demikian, air di kondisi subkritis dan superkritis menunjukkan karakteristik yang berbeda. Keduanya memiliki aplikasi khusus mereka sendiri tergantung pada produk yang diinginkan.

**Tabel II.3 Beberapa karakteristik air superkritis dan air subkritis (Sumber: Ehara dkk, 2005.)**

State	Temperature (°C)	Pressure (MPa)	Density (g/cm <sup>3</sup> )	Ionic product log $K_w$ (mol <sup>2</sup> /l <sup>2</sup> )	Dielectric constant
Supercritical water	400	40	0.5	-12.8	9.6
Subcritical water	280	40	0.8	-10.9	25.2

## II.7 Karbondioksida

Karbondioksida ( $\text{CO}_2$ ) atau zat asam arang adalah sejenis senyawa kimia yang terdiri dari dua atom oksigen yang terikat secara kovalen dengan sebuah atom karbon.  $\text{CO}_2$  berada pada fase gas pada suhu dan tekanan atmosfer standart bumi. Konsentrasi rata-rata  $\text{CO}_2$  di atmosfer adalah 387 ppm berdasarkan volume dan bervariasi untuk setiap lokasi di Bumi. Sebagai mana ditunjukkan pada gambar 2.6, titik triple  $\text{CO}_2$  berkisar antara 518 kPa dan 216,5 K. Pada tekanan dbawah 5,1 atm  $\text{CO}_2$  berada pada fase gas dan pada temperature dibawah  $-78,51^\circ\text{C}$  berada pada fase padat yang biasanya dikenal dengan nama dry ice. Titik kritis  $\text{CO}_2$  adalah 7,38 Mpa dan  $304,3^\circ\text{C}$ . Pada  $\text{CO}_2$  cair mengubah warna lakmus biru menjadi merah muda, artinya  $\text{CO}_2$  bersifat asam. Pada keadaan STP, kerapatan  $\text{CO}_2$  berkisar  $1,98 \text{ kg/m}^3$  atau kurang lebih 1,5 kali lebih berat dari udara.



Sumber: Chemistry: The Central Science, 2000

**Gambar II.7** Diagram Fase  $\text{CO}_2$

Pada proses produksi asam levulinat dalam air subkritis ini, dilakukan penambahan karbondioksida untuk memberikan efek asam terhadap campuran didalam reaktor. Karena dalam

beberapa penelitian yang telah dilakukan dalam proses produksi dilakukan dalam keadaan asam khususnya penggunaan katalis yang cukup mahal. Sehingga diharapkan gas penekan  $\text{CO}_2$  dapat dimanfaatkan sebagai pengganti katalis asam dimana di dalam reaksi akan bereaksi dengan air  $\text{H}_2\text{O}$  membentuk asam karbonat  $\text{H}_2\text{CO}_3$  (Aulia, 2008).

## **BAB III**

### **METODOLOGI PENELITIAN**

#### **III.1 Variabel Penelitian**

Adapun variabel penelitian yang dilakukan sebagai berikut

##### **III.1.1 Variabel Tetap**

1. Buah trembesi (*Samanea saman*)
2. Rasio 1:8 (5 grambuah trembesi : 40 ml aquades)
3. Gas penekan CO<sub>2</sub>
4. Temperatur 200 °C
5. Tekanan Operasi 40 Bar

##### **III.1.2 Variabel Bebas**

1. Waktu tinggal dalam reaktor 15, 30, 60, 120, 240 dan 480 menit

##### **III.1.3 Variabel Respon**

1. Yield asam levulinat (%)
2. Konversi gula reduksi (glukosa) menjadi asam levulinat.

#### **III.2 Bahan dan Alat Penelitian**

##### **III.2.1 Bahan Penelitian**

Bahan baku buah trembesi dari daerah Bancar Tuban, gas penekan gas CO<sub>2</sub> (Aneka gas), pelarut Aquades. Untuk analisa spektrofotometer 3-5 Dinitrosalicilic Acid (Sigma Aldrich 98%) Potassium Sodium Tartrat (Merck 99%). Untuk standar analisa menggunakan Glukosa (Sigma Aldrich 99.5%) Asam Levulinat (Sigma Aldrich 97%)

##### **III.2.2 Alat Penelitian**

1. Gelas ukur
2. Gelas arloji
3. Erlenmeyer 500 mL
4. Pipet Volume
5. Pipet tetes
6. Seperangkat alat subkritis

7. Neraca analitik
8. Corong kaca
9. Labu ukur 100 mL
10. Beaker glass
11. Spektrofotometer
12. Tabung reaksi
13. Alat subkritis

### **III.3 Prosedur Metode Penelitian**

#### **III.3.1 Prosedur Pemisahan Buah Trembesi**

Buah trembesi diperoleh dan dikupas untuk dipisahkan buah daging yang berwarna coklat dari selaput dan bijinya . Buah trembesi yang sudah dipisahkan ditimbang sesuai kebutuhan dan sisanya disimpan di lemari pendingin untuk menjaga bahan tidak rusak

#### **III.3.2 Prosedur Pembuatan Asam Levulinat**

Menimbang buah trembesi 5 gram, 40 ml aquades dan melarutkannya. Memasukkan ke dalam reaktor dan memasang perangkat hingga peralatan siap di operasikan. Menutup valve reaktor, membuka valve tabung CO<sub>2</sub> sehingga gas CO<sub>2</sub> masuk ke tangki penampung CO<sub>2</sub> tertutup dan juga memastikan kondisi valve reaktor dan tangki penampung CO<sub>2</sub> tertutup. Menyalakan alat, mensetting temperatur 200°C. Ketika kondisi temperatur menunjukkan T operasi, membuka valve dari tangki penyimpanan CO<sub>2</sub> ke reaktor sampai 40 Bar dan mencatat penambahan gas penekan CO<sub>2</sub> yang dibutuhkan hingga tekanan 40 Bar. Ketika temperatur dan tekanan sesuai dengan yang ditentukan dimulai waktu reaksi sesuai variabel. Jika waktu reaksi selesai, buka safety valve hingga tekanan normal, membuka klem penutup reaktor dan dengan menggunakan sarung tangan reaktor didinginkan dengan air. Jika reaktor sudah dingin, buka reaktor dan memisahkan hasil reaksi dengan pompa vakum, kemudian mengambil liquid yang sudah terpisah dengan padatan untuk analisa lanjutan dengan

spektrofotometer untuk glukosa dan LC-MS untuk produk asam levulinat.

### **III.3.3 Prosedur Analisa Glukosa**

#### **III.3.3.1 Membuat Reagen**

Pembuatan reagen berdasarkan Saqib dan Whitney (2011)

Menimbang 1 gram DNS dan 30 gram sodium potassium tartrat. Melarutkan 1 gram DNS dan 30 gram sodium potassium tartrat dalam 80 mL NaOH 0,5 N. Melarutkan pada temperatur 45 °C sampai larutan terlarut sempurna dan ditambahkan aquades sampai 100 mL.

#### **III.3.3.2 Analisa Spektrofotometer**

1 mL sampel ditambahkan 4 mL reagen dalam tabung reaksi dan dipanaskan pada waterbath pada titik didih air selama 5 menit. Setelah dipanaskan, didinginkan secara mendadak dengan menggunakan air es dan dipindahkan pada temperatur ruangan. Mengukur absorbansi sampel pada panjang gelombang 540 nm

### **III.3.4 Analisa Asam Levulinat secara LC-MS**

#### **III.3.4.3.1 Prosedur Analisa**

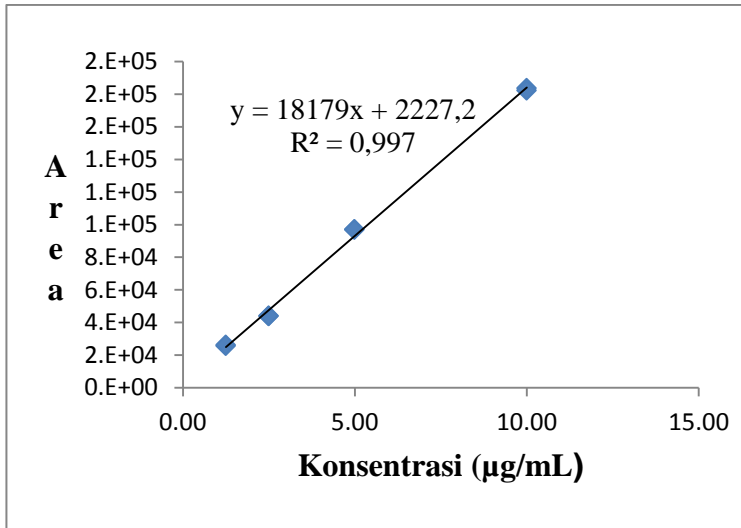
Asam levulinat dianalisa menggunakan LC-MS kolom hypersil GOLD (1mm i.d x 50 mm, 1,9 µm. Flowrate fase gerak 0,2 mL/min. Fase gerak A air dengan 0,01% asam formiat, Fase gerak B acetonitril 0,01% asam formiat. Sistem dioperasikan dengan fase gerak bergradien sebagai berikut : 0% ke 10% B untuk 12 menit pertama, 10% ke 50% dengan 3 menit, fase gerak B dijaga pada 50% selama 3 menit dan lalu diturunkan ke 0% B selama 1 menit, dan kolom diequilibrium di 0% B selama 21 menit. Untuk 5 menit pertama dan dari 12 menit selanjutnya, eluent langsung dibuang untuk menghindari kontaminasi spektroskopi massa dengan garam. Sehingga total running 40 menit, termasuk 21 menit terakhir untuk equilibrium kondisi kolom. Pembuatan larutan standard Asam

Levulinat dalam methanol (larutan stock = 1000 ppm). Dibuat larutan deret standard asam levulinat dalam methanol dengan konsentrasi ( $\mu\text{g/ml}$ ) berbeda 1,25; 2,5; 5; 10 untuk menghitung standard. Larutan standard maupun sampel diambil mikropipet 10 mikroliter, ditambahkan methanol sampai 1 ml (pengenceran 100 kali). Disaring dengan filter paper 0,2 mikron. Dimasukkan dalam botol vial siap untuk dianalisis menggunakan LC- MS. (Sano dkk, 2007)

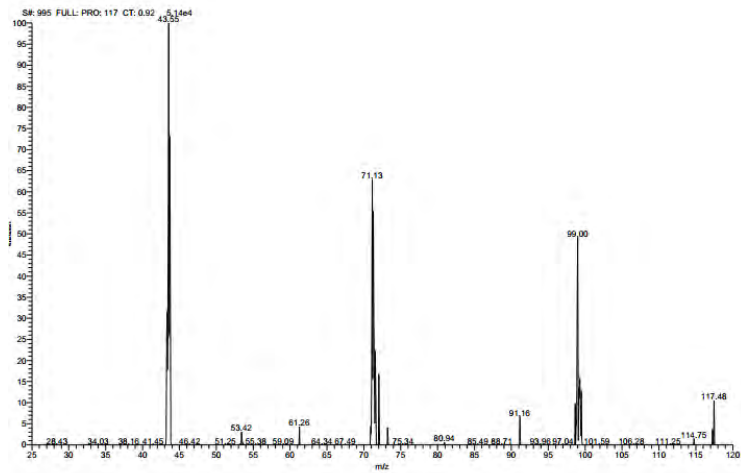
Fragmentasi asam levulinat (BM 116) oleh spektroskopi massa untuk identifikasi asam levulinat ditunjukkan pada Gambar III.2, selanjutnya dilakukan uji kualitatif dengan kurva kalibrasi pada Gambar III.1.

**Tabel III.1** Hasil pengukuran area pada larutan standar

Kons. ( $\mu\text{g/mL}$ )	Area rata-rata
1,25	25.943
2,5	35.063
5	43.969
10	70.554



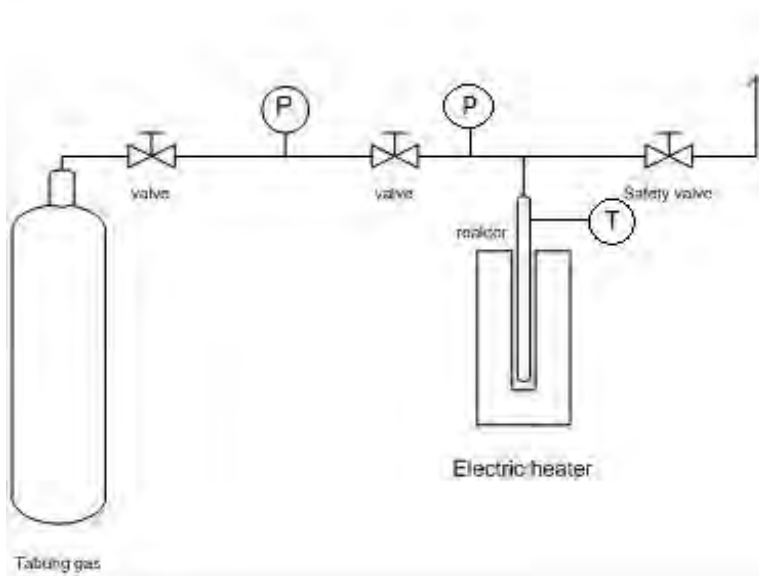
**Gambar III.1** Kurva Kalibrasi Asam Levulinat dengan LC-MS



**Gambar III.2** Hasil Fragmentasi Asam Levulinat



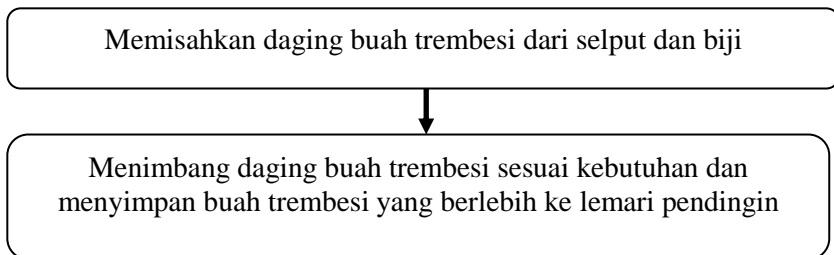
### III.4 Gambar Alat



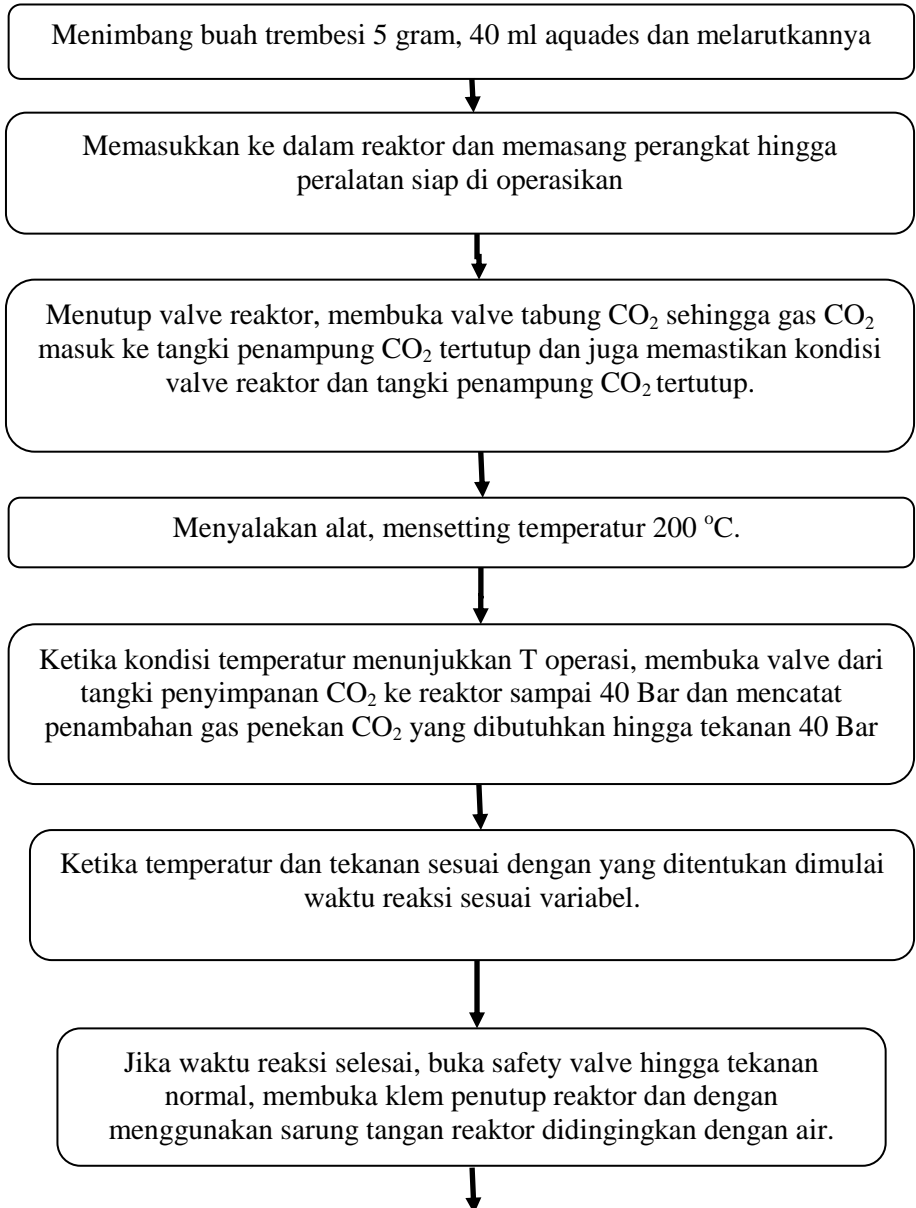
**Gambar III.3** Skema Reaktor Air Subkritis

### III.5 Diagram Alir Penelitian

#### III.5.1 Pretreatmen buah trembesi (*Samanea saman*)



### III.5.2 Diagram Alir Pembuatan Asam Levulinat





Jika reaktor sudah dingin, buka reaktor dan memisahkan hasil reaksi dengan pompa vakum, kemudian mengambil liquid yang sudah terpisah dengan padatan untuk analisa lanjutan dengan spektrofotometer untuk glukosa dan LC-MS untuk produk asam levulinat

## **BAB IV**

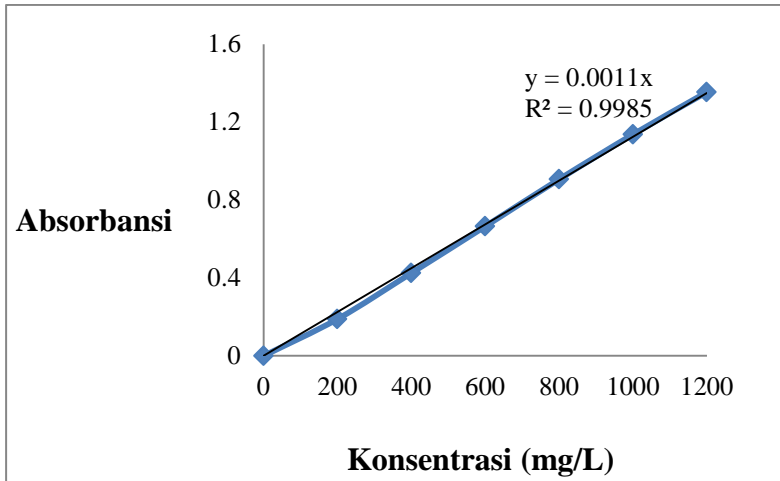
### **HASIL PENELITIAN DAN PEMBAHASAN**

#### **IV.1 Hasil Penelitian**

Pada umumnya proses produksi asam levulinat dilakukan dengan memanfaatkan katalis asam untuk mendehidrasi monosakarida. Namun, dalam penelitian ini proses produksi asam levulinat dilakukan dengan air subkritis dengan gas penekan CO<sub>2</sub>, dimana CO<sub>2</sub> dengan air menjadi asam karbonat yang akan membuat kondisi asam. Dan hal ini yang diinginkan untuk mensubstitusi penggunaan asam sebagai katalis. Selain itu air pada kondisi subkritis bisa bertindak sebagai katalis asam maupun basa (Wahyudiono dkk, 2013).

Dalam penelitian ini, daging buah trembesi merupakan hasil pemisahan dari buah trembesi dimana persentase daging buah 28-38% dari berat total buah trembesi. Kadar air daging buah trembesi dianalisa menggunakan metode gravimetri dan didapat hasil kadar air 26,4%. Pada produksi asam levulinat, daging buah direaksikan pada variabel waktu 15, 30, 60, 120, 240 dan 480 menit pada temperatur 200 °C dan tekanan 40 Bar dengan perbandingan berat bahan dengan volume pelarut adalah 1 : 8 (5 gram bahan : 40 ml aquades) untuk mengetahui asam levulinat yang terbentuk.

Sebelum menentukan glukosa yang bereaksi atau terkonversi menjadi produk turunan glukosa, maka dilakukan analisa untuk menentukan glukosa pada buah trembesi. Sebelum menentukan glukosa awal, membuat kurva standar menggunakan spektrofotometer pada panjang gelombang 540 nm.



**Gambar IV.1** Kurva Standar Larutan Glukosa

Kurva standar diatas digunakan untuk menentukan glukosa pada feed dan glukosa sisa pada produk. Dari persamaan linier  $y = 0,0011x$  dimana  $y$  merupakan ordinat yang menunjukkan absorbansi dan  $x$  sebagai absis yang menunjukkan konsentrasi glukosa. Dari persamaan diatas, absorbansi dari sampel setelah pengukuran dengan spektrofotometer disubstitusi sehingga diperoleh konsentrasi setiap sampel.

Sampel liquid buah trembesi pada perbandingan buah dan pelarut 1:8 (125 gr/L) memiliki konsentrasi glukosa sebesar 62,69 gr/L. Sehingga dengan konsentrasi gula reduksi glukosa memiliki potensi untuk diproses menjadi asam levulinat maupun produk turunan glukosa lainnya.

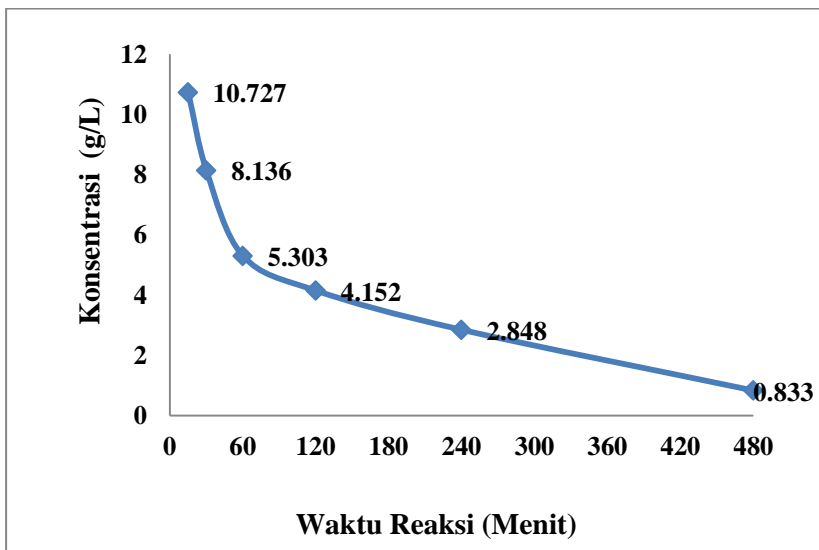
Pada produk hasil reaksi berwarna kuning gelap kecoklatan dan selama penyimpanan muncul endapan coklat kehitaman yang menempel pada dinding kaca dimana diidentifikasi sebagai humin (Girisuta dkk, 2006). Indikasi kuat humin bisa terbentuk dari dehidrasi glukosa dan HMF (Girisuta

dkk, 2006). Humin juga muncul pada proses hidrolisa pati (Wisnu A. dkk, 2014).

## IV.2 Pengaruh Waktu Reaksi Terhadap Kandungan Glukosa Sisa, Konversi Glukosa dan pH pada Produk

### IV.2.1 Pengaruh Waktu Reaksi terhadap Kandungan Glukosa produk

Pada penelitian ini menggunakan variabel waktu reaksi 15, 30, 60, 120, 240 dan 480 menit. Sampel produk dianalisa dengan spektrofotometer untuk mengetahui kandungan glukosa yang tidak bereaksi atau sisa pada produk.



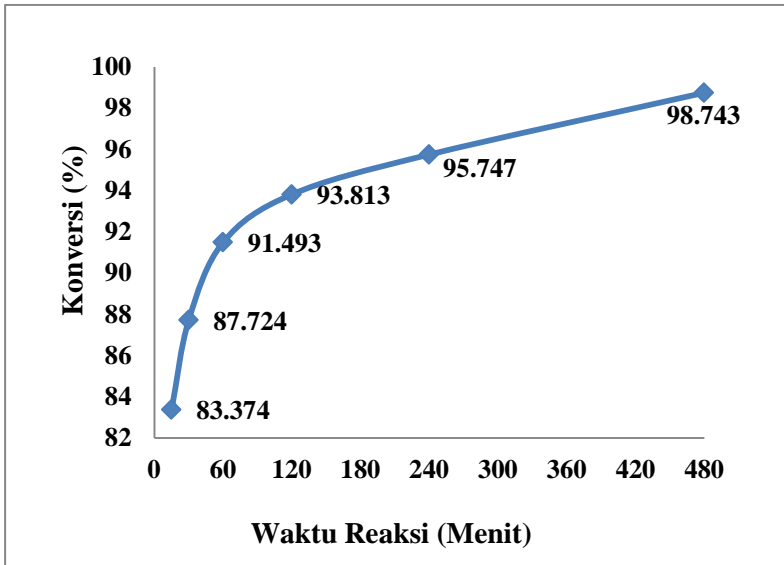
**Gambar IV.2** Pengaruh Waktu Reaksi terhadap Glukosa Pada Produk

Glukosa merupakan komponen utama pembentuk asam levulinat melalui intermediet HMF yang kemudian akan bereaksi

lanjut seperti pathway menjadi asam levulinat dan asam formiat menurut Girisuta dkk (2006) seperti pada Gambar II.3. Pada penelitian ini diharapkan glukosa yang bereaksi dengan jumlah yang besar, dimana dapat dikaitkan produk utama yaitu asam levulinat. Dari hasil analisa dan direpresentasikan pada Gambar IV.3 menunjukkan jumlah glukosa sisa tertinggi terdapat pada waktu reaksi 15 menit yaitu 10,73 g/l dan menurun disetiap kenaikan waktu reaksi dan terendah pada variabel 480 menit yaitu 0,833 g/l. Dan secara keseluruhan jumlah glukosa yang sisa pada produk glukosa yang tidak bereaksi menurun seiring kenaikan waktu reaksi. Hal ini adanya dikarenakan glukosa terdekomposisi atau terdegradasi pada temperatur tinggi antara 180-220 °C. Dan juga didukung dengan penelitian Girisuta dkk (2006), Jeong (2014) dan Shen J & Wyman (2011) yang juga menunjukkan penurunan konsentrasi glukosa disetiap kenaikan waktu reaksi.

#### **IV.2.2 Pengaruh Waktu Reaksi Terhadap Konversi Glukosa**

Pada penelitian ini menggunakan variabel waktu reaksi 15, 30, 60, 120, 240 dan 480 menit. Setelah dilakukan analisa glukosa akan diketahui konversi glukosa menjadi produk turunannya seperti berikut.



**Gambar IV.3** Hubungan Waktu Reaksi terhadap Konversi Glukosa

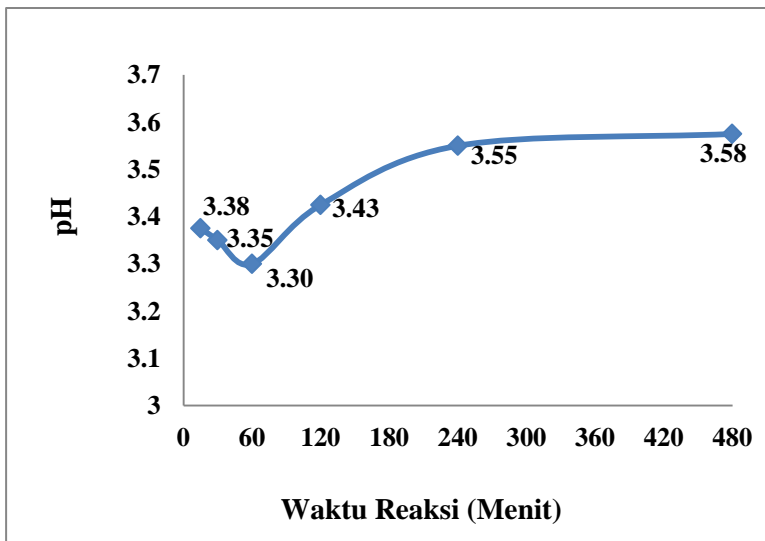
Pada proses degradasi glukosa temperatur merupakan salah satu hal terpenting yang mempengaruhi konversi glukosa, selain itu waktu reaksi juga mempunyai korelasi terhadap konversi glukosa. Berdasarkan hasil pada Gambar IV.4 dapat dilihat, konversi terendah 83,37% pada waktu reaksi 15 menit dan naik menjadi 87,72% pada waktu reaksi 30 menit. Dan konversi semakin naik disetiap kenaikan waktu reaksi yaitu pada 60,120,240 dan 480 menit. Konversi tertinggi didapat sebesar 98,74% yaitu pada variabel waktu reaksi 480 menit, karena semakin lama waktu reaksi pada temperatur tinggi antara range 180-220°C dan tekanan 10 Mpa, glukosa merupakan salah satu komponen yang mudah terdekomposisi menjadi HMF dan asam levulinat, seperti yang diteliti Qi dkk (2008) , konversi glukosa



akan semakin tinggi pada temperatur tinggi dan menaikkan waktu reaksi. Dan pada Gambar IV.4 secara keseluruhan menunjukkan bahwa disetiap kenaikan waktu reaksi, konversi glukosa atau glukosa yang bereaksi semakin tinggi. Hal ini juga menunjukkan keterkaitan dengan penelitian Girisuta dkk (2006) ; Shen dan Wyman (2011) dan Wisnu A, dkk (2014) yang juga menunjukkan bahwa glukosa yang bereaksi disetiap kenaikan waktu reaksi semakin tinggi.

#### IV.2.3 Pengaruh Waktu Reaksi Terhadap pH Produk

Pada penelitian ini, produk utama yang diharapkan adalah asam levulinat. Asam levulinat akan terbentuk dalam kondisi asam, pengukuran produk dilakukan dengan pH meter didapatkan data sebagai berikut.

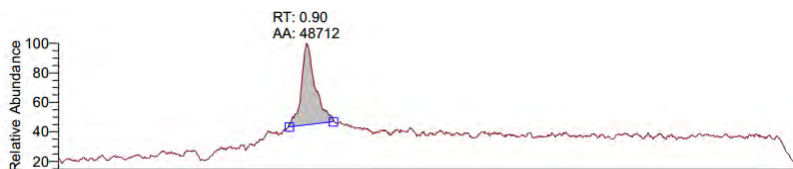


**Gambar IV.4** Pengaruh Waktu Reaksi Terhadap pH Produk

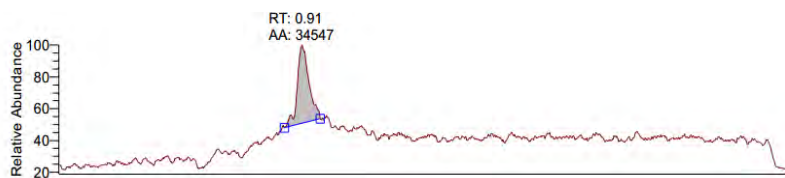
Berdasarkan Gambar IV.4 menunjukkan range pH pada produk pada waktu reaksi 15 menit sampai 60 menit mengalami penurunan pH yaitu dari 3,38 ke 3,35 ke 3,3. Dan pada waktu reaksi 60 menit keatas mengalami kenaikan sampai waktu reaksi 480 menit. Pada keseluruhan, pH produk antara 3,2 sampai 3,6 yang menunjukkan pH produk pada kondisi asam. Hal ini disebabkan gas penekan  $\text{CO}_2$  yang berikatan dengan air membentuk asam bikarbonat (Aulia, 2008). Selain itu asam levulinat sendiri merupakan asam lemah yang memiliki gugus asam karboksilat dimana bisa membuat kondisi asam. HMF juga bisa membentuk produk samping yaitu asam formiat yang juga memiliki ikatan asam karboksilat dimana tergolong gugus asam dan seperti digambarkan pada pathway pada Gambar II.3.

### IV.3 Pengaruh Waktu Reaksi Terhadap Yield Asam Levulinat

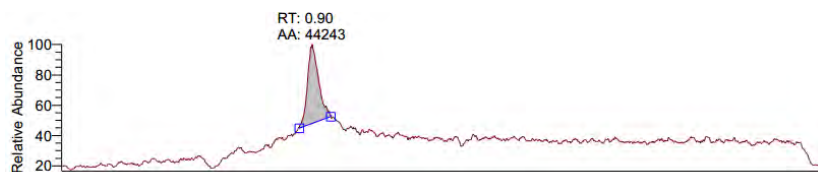
Produk hasil reaksi pada waktu reaksi 15 menit, 30 menit, 60 menit, 120 menit, 240 menit dan 480 menit pada tekanan 40 Bar temperatur 200 °C dianalisa dengan LC-MS dapat dilihat dari hasil kromatogram berikut ini.



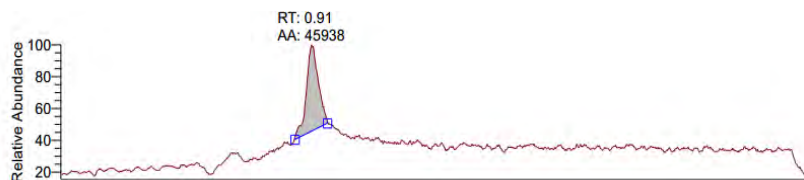
A



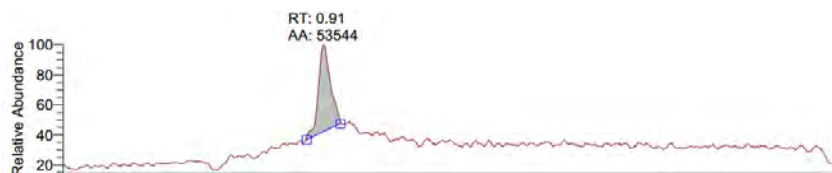
B



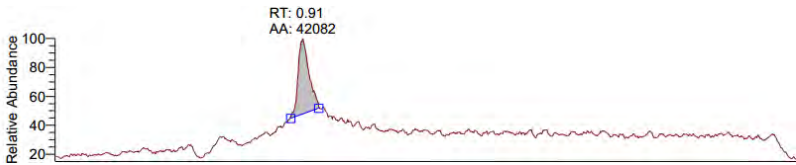
C



D



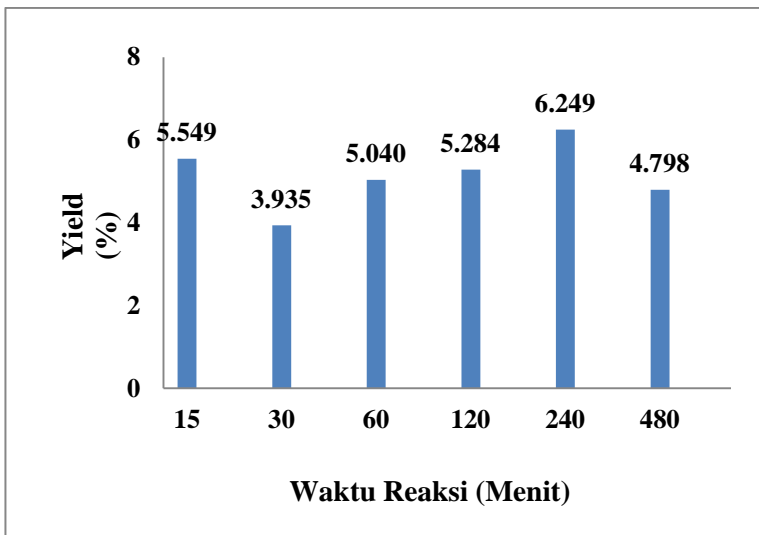
E



F

**Gambar IV.5** A.) Kromatogram LC-MS waktu reaksi 15 menit B.)Kromatogram LC-MS waktu reaksi 30 menit C.)Kromatogram LC-MS waktu reaksi 60 menit D.)Kromatogram LC-MS waktu reaksi 120 menit E.)Kromatogram LC-MS waktu reaksi 240 menit F.)Kromatogram LC-MS waktu reaksi 480 menit

Dari perhitungan yield didapat hasil seperti berikut.



**Gambar IV.5** Yield Asam Levulinat Pada Berbagai Waktu Reaksi

Berdasarkan penelitian Girisuta dkk (2006) yield asam levulinat akan naik seiring kenaikan waktu reaksi. Pada hasil yang ditunjukkan pada Gambar IV.5 dapat dilihat, pada waktu reaksi 15 menit dengan yield sebesar 5,549 % namun pada waktu reaksi 30 menit mengalami penurunan yield sebesar 3,935% dan selanjutnya mengalami kenaikan yield pada waktu reaksi 60 menit, 120 menit dan 240 menit yaitu sebesar 5,040%; 5,284% dan 6,249 %. Pada waktu reaksi 240 menit merupakan yield tertinggi, namun mengalami penurunan pada waktu reaksi 480 menit menjadi 4,798%. Pada waktu reaksi 30 menit sampai 240 menit dari Gambar IV.4 yield mengalami kenaikan disetiap kenaikan waktu reaksi. Namun, pada hasil terakhir mengalami penurunan, hal ini karena adanya asam levulinat karena terdekomposisi menjadi produk turunan lainnya (Qi dkk,2008).

## APPENDIKS

### 1. Membuat kurva standar untuk glukosa

#### a. Membuat Reagen

1. Menimbang 1 gram DNS dan 30 gram sodium potassium tartrat
2. Melarutkan 1 gram DNS dan 30 gram sodium potassium tartrat dalam 80 ml NaOH 0,5 N
3. Melarutkan pada temperatur 45 °C sampai larutan terlarut sempurna dan ditambahkan aquades sampai 100 ml.

#### Perhitungan membuat larutan 0,5 N NaOH 100 ml

$$0,5 \text{ N} = \frac{\text{Massa (gram)}}{\text{BM (gram/mol)}} \times \frac{1000}{v}$$

$$0,5 \text{ N} = \frac{\text{Massa (gram)}}{40} \times \frac{1000}{100 \text{ ml}}$$

$$\text{Massa} = 2 \text{ Gram}$$

#### Perhitungan pengenceran untuk larutan glukosa standar

Pengenceran 2000 ppm menjadi 200 ppm dalam labu ukur 25 ml

$$M \cdot V = M \cdot V$$

$$2000 \cdot V = 200 \cdot 25$$

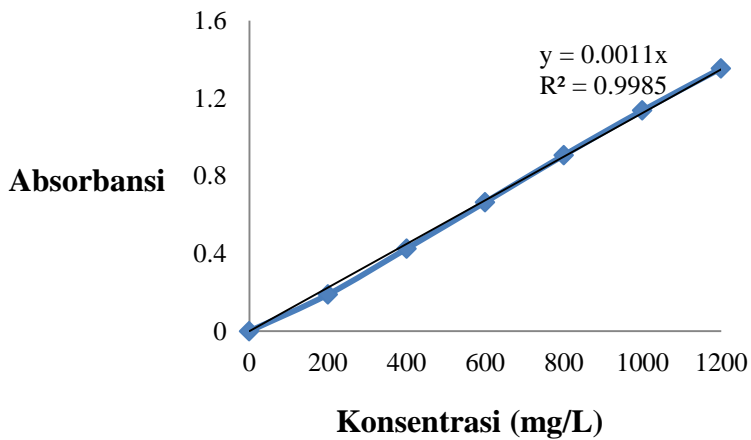
$$V = 2,5 \text{ ml}$$

Mengambil 2,5 ml ditambahkan aquades sampai 25 ml dalam labu ukur 25 ml.

#### b. Kurva Standar Glukosa

Tabel A.1 Data Absorbansi Larutan Glukosa Standar

Konsentrasi (ppm)	Absorbansi 1	Absorbansi 2	Absorbansi 3	Absorbansi Rata-Rata
0	0,000	0,000	0,000	0,000
200	0,189	0,183	0,195	0,189
400	0,420	0,422	0,433	0,425
600	0,662	0,670	0,662	0,665
800	0,899	0,898	0,922	0,906
1000	1,126	1,155	1,129	1,137
1200	1,376	1,335	1,350	1,354
1400	0,189	0,183	0,195	0,189



Untuk menghitung konsentrasi sampel menggunakan persamaan

$$y = 0,0011 x$$

dimana  $y$  = absorbansi  
 $x$  = konsentrasi (ppm)

## 2. Menghitung konsentrasi sampel

### a. Menghitung konsentrasi glukosa pada trembesi (1:8) 5 g buah : 40 ml aquades dengan pengenceran 100 kali

$$x = \frac{y}{0,0011}$$

$$x = \frac{0,6897}{0,0011}$$

$$x = 626,970 \text{ ppm}$$

Karena sampel diencerkan 100x maka,

$$x = 626,97 \text{ mg/L} \times 100$$

$$x = 62697 \text{ mg/L} \quad \text{atau} \quad 62,697 \text{ g/l}$$

Tabel A.2 Hasil Sampel Liquid Trembesi

Sampel	Absorbansi	Konsentrasi (g/L)
Trembesi	0,6897	62,6970

### b. Menghitung glukosa sisa pada produk

Pada variabel 15 Menit

$$x = \frac{y}{0,0011}$$



$$x = \frac{0,1180}{0,0011}$$

$$x = 107,27 \text{ ppm}$$

Karena sampel diencerkan 100x maka,

$$x = 107,27 \text{ mg/L} \times 100$$

$$x = 10727 \text{ mg/L} \quad \text{atau} \quad 10,727 \text{ g/l}$$

Perhitungan dengan cara yang sama dilakukan untuk variabel selanjutnya sehingga diperoleh hasil sebagai berikut.

Tabel A.3 Hasil Analisa Glukosa Pada Produk

Variabel	Absorbansi	Konsentrasi (g/L)
15	0,1180	10,727
30	0,0895	8,136
60	0,0583	5,303
120	0,0457	4,152
240	0,0313	2,848
480	0,0092	0,833

### 3. Menghitung Glukosa yang Terkonversi

$$\text{Glukosa awal} = 62,697 \text{ g/l}$$

$$\text{BM Glukosa} = 180 \text{ g/mol}$$

Dalam 1 liter

$$\text{mol} = \frac{62,697 \text{ g}}{180 \text{ g/mol}}$$

$$\text{mol} = 0,3483 \text{ mol}$$

Konversi pada variabel waktu reaksi 15 Menit

$$\text{mol} = \frac{10,727 \text{ g}}{180 \text{ g/mol}}$$

$$\text{mol} = 0,0579 \text{ mol}$$

$$\begin{aligned} \text{Mol glukosa yang bereaksi} &= \text{mol glukosa awal} - \text{mol} \\ \text{glukosa sisa} &= 0,3483 \text{ mol} - 0,0579 \text{ mol} \\ &= 0,2904 \text{ mol} \end{aligned}$$

$$\% \text{ Konversi} = \frac{\text{Mol Glukosa yang Bereaksi}}{\text{Mol Glukosa Awal}} \times 100\%$$

$$\% \text{ Konversi} = \frac{0,2904 \text{ mol}}{0,3483 \text{ mol}} \times 100\%$$

$$\% \text{ Konversi} = 83,37 \%$$

Perhitungan dengan cara yang sama dilakukan untuk variabel selanjutnya sehingga diperoleh hasil sebagai berikut.

Untuk analisa glukosa secara spektrofotometri, hanya digunakan untuk menghitung konversi glukosa

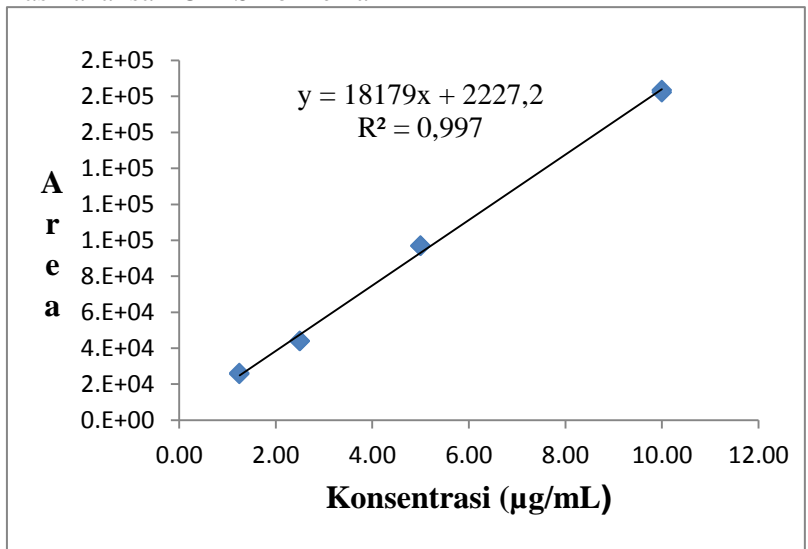
Tabel A.4 Konversi Glukosa Menjadi Turunan

Variabel	Glukosa awal (mol/L)	Glukosa Sisa (mol/L)	Glukosa yang beraksi (mol/L)	% Konversi
15	0,348	0,058	0,290	83,37
30	0,348	0,043	0,306	87,72
60	0,348	0,030	0,319	91,49

120	0,348	0,022	0,327	93,81
240	0,348	0,015	0,334	95,75
480	0,348	0,004	0,344	98,74

#### 4. Menghitung Yield Asam Levulinat

Hasil analisa LC-MS Polinema



Kurva kalibrasi asam levulinat dengan LC-MS

Perhitungan konsentrasi LC-MS dilakukan dengan rumus

$$\text{Konsentrasi sampel} = \frac{(\text{Luas Area} - 2227,2)}{18179}$$

Hasil dikali 100 karena pengenceran 100x sehingga didapat hasil sesungguhnya

Tabel A.5 Data hasil analisa asam levulinat LC-MS

Waktu Reaksi (Menit)	Area	Konsentrasi (µg/mL)	Konsentrasi rata-rata (µg/mL)	mg/mL	g/L	mol/L
15	48.712	255,710	252,925	0,253	0,253	0,00218
	47.701	250,140				
30	34.547	177,790	179,360	0,179	0,179	0,00155
	35.118	180,930				
60	44.243	231,120	229,700	0,230	0,230	0,00198
	43.727	228,280				
120	45.938	240,450	240,820	0,241	0,241	0,00208
	46.073	241,190				
240	53.544	282,290	284,825	0,285	0,285	0,00246
	54.467	287,360				
480	42.082	219,240	218,695	0,219	0,219	0,00189
	41.884	218,150				

a. Berdasarkan perhitungan LC-MS

Perhitungan yield menggunakan rumus :

$$\text{Yield} = \frac{\text{Mol Asam Levulinat}}{\text{Mol Glukosa}} \times 100\%$$

- Menghitung mol asam levulinat
- Perhitungan menggunakan rumus:

$$\text{mol} = \frac{\text{Konsentrasi asam levulinat}}{BM}$$

- Pada variable 15 menit

$$\text{mol} = \frac{0,253}{116}$$

$$\text{mol} = 0,00218$$

Perhitungan dengan cara yang sama dilakukan untuk variabel selanjutnya sehingga diperoleh hasil sebagai berikut.

## 5. Menghitung mol glukosa awal dari hasil analisa HPLC

Dari hasil analisa glukosa tanggal 23 Mei 2016 HPLC Universitas Airlangga glukosa yang teridentifikasi 7,0725 gr/L

- Didapat konsentrasi awal hasil analisa = 7.0725 gr/L
- Maka konsentrasi mol/l dihitung dengan rumus:

$$\text{mol} = \frac{\text{Konsentrasi asam levulinat } \left(\frac{\text{g}}{\text{L}}\right)}{BM}$$

$$\text{mol} = 7,0725/180$$

$$\text{mol} = 0,0392 \text{ mol/L}$$

\* Konsentrasi awal glukosa yang berbeda antara hasil analisa secara spektrofotometer (hal A-3) dengan analisa secara HPLC dimungkinkan karena analisa spektrofotometer turut menghitung monosakarida lain (seperti fruktosa) didalam larutan sampel yang diperoleh.

## 6. Menghitung yield asam levulinat

Hasil analisa asam levulinat menggunakan LC-MS Politeknik Negeri Malang. Untuk perhitungan yield asam levulinat, nilai glukosa awal yang digunakan untuk perhitungan yield adalah hasil analisa glukosa secara HPLC (universitas airlangga)

- a. Berdasarkan perhitungan pada glukosa awal hasil analisa HPLC

$$\text{yield} = \frac{\text{Mol asam levulinat}}{\text{Mol Glukosa awal}} \times 100\%$$

- Yield asam levulinat pada variabel 15 menit

$$\text{Yield} = \frac{0,00218}{0,03929} \times 100\%$$

$$\text{Yield} = 5,549 \%$$

Perhitungan dengan cara yang sama dilakukan untuk variabel selanjutnya sehingga diperoleh hasil sebagai berikut.

Tabel A.6 Yield asam levulinat (Dengan nilai glukosa awal 0,03929 mol/L)

Variabel (Menit)	Asam Levulinat (mol/L)	Glukosa (mol/L)	% Yield
15	0,00218	0,03929	5,549
30	0,00155	0,03929	3,935
60	0,00198	0,03929	5,040
120	0,00208	0,03929	5,284
240	0,00246	0,03929	6,249
480	0,00189	0,03929	4,798

*Halaman ini sengaja dikosongkan*

## **BAB V**

### **KESIMPULAN DAN SARAN**

#### **V.1 Kesimpulan**

Dari penelitian produksi asam levulinat dari buah trembesi menggunakan metode air subkritis yang telah dilakukan dapat diambil kesimpulan bahwa:

1. Semakin lama waktu reaksi semakin banyak glukosa yang terkonversi, konversi tertinggi didapat pada waktu reaksi 480 menit sebesar 98,74%.
2. Yield produksi asam levulinat menggunakan katalis asam lebih baik dibandingkan menggunakan air subkritis. Semakin lama waktu reaksi yield asam levulinat cenderung semakin tinggi, yield asam levulinat tertinggi didapat pada waktu reaksi 240 menit sebesar 6,249%.

#### **V.2 Saran**

Saran yang bisa diberikan untuk penelitian ini adalah ;

1. Dilakukan analisa HMF untuk mengetahui produk intermediet yang terbentuk dan asam formiat sebagai produk samping.
2. Melakukan analisa fruktosa pada sampel buah trembesi



*Halaman Ini Sengaja Dikosongkan*

## DAFTAR PUSTAKA

- Aditya Wisnu., Awaludin Amir, Saryono. 2014. Studi Produksi Asam Levulinat dari Pati Ubi Gajah (*Manihot esculenta*) Menggunakan Katalis Asam Sulfat. Pekanbaru. JOM FMIPA UNRI.
- Akmal Khoirul, Wisnu., Awaludin Amir, Saryono, Nurhayati, Helza Pepi. 2013. Konversi Pati Ubi Gadung (*Dioscorea hispida*) menjadi Asam Levulinat. Pekanbaru. JOM FMIPA UNRI.
- Alonso DM, Wettstein SG, Mellmer MA, Gurbuz EI, Dumesic JA. Integrated conversion of hemicellulose and cellulose from lignocellulosic biomass. *Energy Environ Sci* 2013;6(1):76–80.
- Bicker M, Kaiser D, Vogel H. Dehydration of fructose to 5-hydroxymethylfurfural in sub and supercritical acetone. *Green Chem* 2003;5:280–4.
- Bozell, J. J. , L. Moens, D. C. Elliott, Y. Wang, G. G. Neuenschwander, S. W. Fitzpatrick, R. J. Bilski and J. L. Jarnefeld, *Resour. Conserv. Recycl.*, 2000,28, 227–239.
- Chalid M. Ph.D. thesis, University of Groningen, Netherlands; 1971.
- Chen, H.Z., Yu B, Jin SY. Production of levulinic acid from steam exploded rice straw via solid superacid, S2 O82 /ZrO2–SiO2–Sm2O3. *Bioresour Technol* 2011;102:3568–70.
- Cengel, A. Yunus & Boles, A. Michael, *Thermodynamics An Engineering Approach*, Fourth Edition, McGraw-Hill, New York 2002.
- Chheda JN, Román-Leshkov Y, Dumesic JA. Production of 5-hydroxymethylfurfural and furfural by dehydration of biomass-derived mono-and polysaccharides. *Green Chem* 2007;9:342–50.
- Dahlan Endes. 2010. Trembesi Dahulunya Asing Namun Sekarang Tidak Lagi. Bogor: IPB press.

- Fang, Q., Hanna, M.A., “Experimental studies for levulinic acid production from whole kernel grain sorghum”, *Bioresource Technol.*, 81, 187—192(2002).
- Girisuta, B., Janssen, L. P. B. M., & Heeres, H. J. (2007). “Kinetic study on the acid catalyzed hydrolysis of cellulose to levulinic acid,” *Ind. Eng. Chem. Res.* 46(6), 1696-1708.
- Hara M. Biodiesel production by amorphous carbon bearing SO<sub>3</sub>H, COOH and phenolic OH groups, solid Bronsted acid catalysts. *Top Catal* 2010;53:805–10.
- Hendry, D. (2012) Investigation of Supercritical Fluids for Use in Biomass Processing & Carbon Recycling. PhD dissertation. University of Missouri–Columbia, <http://hdl.handle.net/10355/14997>
- Hosamani, S.V ., Pugashetti, B.K. & Patil, N.A., 2000, Study on the performance of grazing UAS, sheep supplemented with rain tree pods. *Karnataka Journal of Agricultural Sciences*, 13(4), 961-964.
- Jeong, Gwi-Taek. 2014. *Production of Levulinic Acid from Glucosamine by Dilute-Acid Catalyzed Hydrothermal Process*. Busan. Elsevier.
- Kupiainen L, Ahola J, Tanskanen J. Kinetics of glucose decomposition in formic acid. *ChemEng Res Des* 2011;89(12):2706–13.
- Lesbali, Aldes. Rianta, Ambi. Hidayati Nurlisa. Mohadi Risfidian. Studi Konversi 5-Hidroksimetilfurfural Menjadi Asam Levulinat dengan Katalis Asam dan Bentonit. Palembang. *Jurnal Majalah Ilmiah UNSRI*.
- Li CZ, Zhang ZH, Zhao ZBK. Direct conversion of glucose and cellulose to 5-hydroxymethylfurfural in ionic liquid under microwave irradiation. *Tetrahedron Lett* 2009;50:5403–5.
- Liu F, Sivoththaman S, Tan Z. Solvent extraction of 5-HMF from simulated hydrothermal conversion product. *Sustain Environ Res* 2014;24(2):149–57.

- Nazlina Y, Amin AS, Salasiah E. Characterization and performance of hybrid catalysts for levulinic acid production from glucose. *Microporous Mesoporous Mater* 2013;171:14–23.
- Nuroniah, H. S dan A.S. Kosasih. 2010. Mengenal Jenis Trembesi (Samanea saman (Jacquin). Merrill) sebagai Pohon Peneduh. *Jurnal Mitra Hutan Tanaman*. 5 (1): 1-5.
- Peng L, Lin L, Zhang J, Zhuang J, Zhang B, Gong Y. Catalytic conversion of cellulose to levulinic acid by metal chlorides. *Molecules* 2010;15:5258–72.
- Peterson, A.A., Vogel, F., Lachance, R.P., Froling, M., Antal, J.M.J., & Tester, J.W. (2008). Thermochemical Biofuel Production in Hydrothermal Media: A Review of Sub- and Supercritical Water Technologies. *Energy & Environmental Science*, Vol.1, No.1, 32-65, ISSN 1754-5692.
- Qi, Jing., Xiuyang, Lau., 2008. Kinetics of Non-Catalyzed Decomposition of Glucose in High-temperature Liquid Water. *Chinese Journal of Chemical Engineering*. 16:890-894
- Ritter S. Biorefinery gets ready to deliver the goods. *Science/Technology* 2006;84(34):47.
- Saqib, A.A.N.S., Whitney, Philip John. 2011. Differential behaviour of the dinitrosalicylic acid (DNS) reagent towards mono- and di-saccharide sugars. Elsevier
- Shen, Jiancheng. dan Wyman, Charles E., 2011. Hydrochloric Acid-Catalyzed Levulinic Acid Formation from Cellulose: Data and Kinetic Model to Maximize Yield.. *AIChE Journal*. Hal 1-11
- Sano, Atsushi., Satoh, Tsuneo., Oguma, Tetsuya., Nakatoh, Akinori., Satoh, Jun-ichi., Ohgawara., Toshifumi., 2007. Determination of Levulinic Acid in Soy Sauce by Liquid chromatography with mass spectrometric detection., Elsevier. Hal 1242-1247

- Thole, N.S, Joshi, A.L. & Rangnekar, D.V., 1992, Nutritive evaluation of rain tree (*Samanea saman*) pods. *Indian Journal of Animal Sciences*, 62: 270-272.
- Thomas, C.T., Devasia, P.A., Kunjikutty, N. & Nandakumaran, M., 1976a, Evaluation of the nutritive value of rain tree (*Enterolobium saman* ) fruit meal. *Kerala Journal of Veterinary Sciences*, 7: 7-12.
- Torres, A.I., Daoutidis, P., Tsapatsis, M. Continuous production hydroxymethylfurfural from fructose: a design case study. *Energi Environ Sci* 2010;3:1560-72
- Timokhin BV, Baransky VA, Eliseeva GD. Levulinic acid in organic synthesis. *Russ Chem Rev* 1999;68(1):73–84.
- Wahyudiono., Machmudah, Siti., Goto, Motonobu., 2012. Utilization of Sub and Supercritical Water Reactions in Resource Recovery of Biomass Waste. *Engineering Journal*. Volume 17

## BIOGRAFI PENULIS



Penulis yang bernama lengkap Andrian Rahmanda Syafril dengan biasa dipanggil Andrian lahir di Tuban, 15 April 1993 merupakan anak Pertama dari tiga bersaudara. Penulis telah menempuh pendidikan formal dimulai dari SDN Bogorejo Bancar – Tuban, SMPN 3 Tuban, SMA N 2 Tuban. Setelah lulus dari SMA N 2 Tuban, penulis mengikuti ujian masuk D3 ITS dan diterima di Prodi D3 Teknik Kimia FTI-ITS dan lulus pada tahun 2014. Setelah itu, penulis melanjutkan S1 Teknik Kimia ITS melalui program Lintas Jalur. Pada jurusan Teknik Kimia penulis mengambil Bidang Studi Biomassa dan Konversi Energi. Penulis telah menyelesaikan tugas pra desain pabrik dengan judul “Pra Desain Pabrik Pemurnian Garam Rakyat” dan skripsi dengan judul “Produksi Asam Levulinat dari Buah Trembesi menggunakan Metode Air Subkritis” menjadikan penulis sebagai Sarjana Teknik. Penulis dengan motto “Life’s like a warrior”.

## BIOGRAFI PENULIS



Penulis yang bernama lengkap Yoga Prawira dilahirkan di Jakarta, 30 April 1992 merupakan anak kedua dari tiga bersaudara. Penulis telah menempuh pendidikan formal dimulai dari TK Al-Huda Bekasi Timur, SDN Margahayu VI Bekasi Timur, SMPN 16 Bekasi, SMAN 54 Jakarta. Setelah lulus dari SMAN 54 Jakarta, penulis melanjutkan pendidikan di D3 Teknik Kimia FT-Undip dan lulus pada tahun

2014. Setelah itu, penulis melanjutkan S1 Teknik Kimia ITS melalui program Lintas Jalur. Pada jurusan Teknik Kimia penulis mengambil Bidang Studi Biomassa dan Konversi Energi. Penulis telah menyelesaikan tugas pra desain pabrik dengan judul “Pra Desain Pabrik Pemurnian Garam Rakyat” dan skripsi dengan judul “Produksi Asam Levulinat dari Buah Trembesi menggunakan Metode Air Subkritis” menjadikan penulis sebagai Sarjana Teknik.